URETHANE ELASTOMER WITH IMPROVED COLOR STABILITY

Publication number: JP2002159596

Publication date:

2002-06-04

Inventor:

BULPETT DAVID A; WU SHENSHEN; HARRIS KEVIN

M; KUNTIMADDI MANJARI; LUTZ MICHELL E

Applicant:

ACUSHNET CO

Classification:

- international:

A63B37/00; A63B37/12; A63B45/00; C08G18/10; C08G18/48; C08K5/00; C08K5/3435; C08L75/04; A63B37/12; A63B37/00; A63B37/12; A63B45/00; C08G18/00; C08K5/00; C08L75/00; A63B37/12; A63B37/12; A63B37/12; A63B37/00; C08K5/00; C08K5/00

C08K5/3435; C08L75/04

- European:

A63B37/00G; C08G18/10; C08G18/48H

Application number: JP20010345375 20011005

Priority number(s): US20000238123P 20001006; US20010861909

20010521

Also published as:



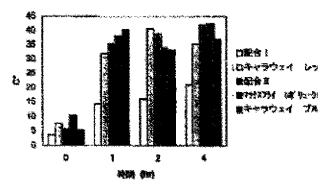
US7148278 (B2) US2004018895 (A US2002086743 (A

Report a data error he

Abstract of JP2002159596

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a golf ball having urethane elastomer with improved in color stability. SOLUTION: This golf ball includes the center, cover, and at least one intermediate layer arranged between the center and the cover. The cover is made of the polyurethane composition including at least one polyol, at least one poly-isocyanate, at least one hardening agent and at least one color stabilizer, or the reactive products thereof. A quantity of the color stabilizer enough to generate the &Delta C* smaller than about 22 when radiating the UV lays for one hour of time frame is included. In one mode, the cover has the Shore hardness smaller than bout 80, a bending modulus smaller than about 689.5 MPa (100,000 psi), the dimple coverage larger than about 60% and the ATTI compression smaller than about 120.

常用のポリウレタンのの、強に対する配合!のの、値



URETHANE ELASTOMERS WITH

IMPROVED COLOR STABILITY

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates generally to golf balls and, in one embodiment, to golf ball covers formed of a polyurchane composition. The polyurchane composition of the invention includes a pre-polymer, a curing agent, and a UV stabilizer package for improved color stability.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Golf balls, whether of solid or wound construction, generally include a core and a cover. It is known in the art to modify the properties of a conventional solid ball by altering the typical single layer core and single cover layer construction to provide a ball having at least one manile layer disposed between the cover and the core. The core may be solid or liquid-filled, and may be formed of a single layer or one or more layers. Covers, in addition to corea, may also be formed of one or more layers. These multi-layer cores and covers are sometimes known as "dual cover" and "dual cover," golf balls, respectively. Additionally, many golf balls contain one or more intermediate layers that can be of solid construction or, in many cases, be formed of a tensioned clastomeric winding, which are referred to as wound talls. The difference in play characteristics resulting from these different types of constructions can be quite significant. The playing characteristics of multi-layer balls, such as "feel" and compression, can be failured by varying the properties of one or more of these intermediate and/or cover layers.

Manufacturers generally provide the golf ball with a durable cover material, such as an ionomer resin, or a softer cover material, such as balata or polyurethane. Balata is a natural or synthetic trans-polyisoprene rubber that is a favored cover material for tighty-skilled golfers because of its softness. Balata-coveted balls, however, are easily damaged, and therefore lack the chrability required by the recreational golfer.

Ionomer resins have in many structions replaced balate as a cover material. Chemically, innomer resins are a copolymer of an olefin and an ed9-ethylenically unsaturated carboxylic acid having 10-90% of the carboxylic acid groups neutralized by a metal ion and are distinguished by the type of metal ion, the amount of acid, and the degree of neutralization. Commercially available iocomer resins include copolymers of ethylene and methacrytic or acrylic acid

(29) 特期2002~159596

neutralized with metal salls. Examples include SURLYN® from E.I. DuPont de Nemours and Co. of Wilmington, DE and IOTEK® from Exxon Corporation of Houston, TX.

Surrounding the core with an ionomeric cover material provides a ball that is virtually indestructible by golfers. The core/cover combination permits golfers to impart a high initial velocity to the ball that results in improved distance. Because the materials used to form solid golf balls are very rigid, however, solid balls generally have a hard "feel" when struck with a

A number of patents have been issued that are directed towards modifying the properties of layers used in forming wound balls, conventional solid balls, multi-layer balls having dual cover layers, dual core layers, and/or balls having a mantle layer disposed between the cover and the core. For example, U.S. Patent No. 3,147,324 is directed to a method of making a golf ball having a polyurethane cover.

Polyurethanes are used in a wide variety of applications including adhesives, scalants, coatings, fibers, injection molding components, themoplastic parts, elastomers, and both rigid and flexible foams. Polyurethane can be produced by the product of a reaction between a polyurethane prepolymer and a curing agent. The polyurethane prepolymer is generally a product formed by a reaction between a polyol and a diisocyanate. The curing agents used previously are typically diamines or glycols. A catalyst is often employed to promote the reaction between the curing agent and the polyurethane prepolymer.

Since about 1960, various companies have investigated the usefulness of polyurethane as a golf ball cover material. U.S. Patent No. 4,123,061 teaches a golf ball made from a polyurethane prepolymer of polyether and a curing agent, such as a trifunctional polyol, a tetrafunctional polyol, or a fast-reacting diamine. U.S. Patent No. 5,334,673 discloses the use of two categories of polyurethane available on the market, i.e., thermoset and thermoplastic polyurethanes, for forming golf ball covers and, in particular, thormoset polyurethane covered golf balls made from a composition of polyurethane prepolymer and a slow-reacting amine curing agent, and/or a diffunctional glycol.

Additionally, U.S. Patent No. 3,989,568 discloses a three-component system employing either one or two polyurethane prepolymers and one or two polyol or fast-reacting diamine curing agents. The reactants chosen for the system must have different rates of reactions within two or more competing reactions.

~

U.S. Patent No. 5,692,974 discloses methods of using cationic ionomers in golf ball cover idition of an alkylating agent such as t-butyl-chloride, which induces ionic interactions in the corporating urethane ionomers. Improved resiliency and initial velocity are achieved by the umpositions. Additionally, the patent relates to golf balls having covers and/or cores lyurethane to produce cationic type ionomers.

yvers that comprises a blend of a diisocyanate/polyol prepolymer and a curing agent including a lend of a slow-reacting diamine and a fast-reacting diamine. Improved "feel," playability, and International Patent Application WO 98/37929 discloses a composition for golf ball urability characteristics are exhibited.

te tendency of these elastomers to react with molecular oxygen in a degradation process called One problem manufacturers have encountered with many polyurethane compositions is adicals may further react with the polymer chains leading to the formation of hydroperoxides. idicals. These free radicals react rapidly with oxygen to from peroxy radicals. These peroxy sidues, or through reaction with other impurities. However, photodegradation by ultraviolet In exposure to additional heat or light, hydroperoxides decompose to yield more radicals that iscoloration and loss of physical properties. Autoxidation may be initiated by heat (thermoxidative degradation), high energy radiation (photodegradation), mechanical stress, catalyst hermo-oxidation and photodegradation processes are initiated with the formation of free autoxidation." This degradation process results in undesirable changes, such as product 'UV") radiation is believed to be the most damaging of these autoxidation mechanisms. an reinitiate the degradation process.

bsorption of ultraviolet light. An ideal UV absorber should be very light stable and should have UV absorbers protect against photodegradation by "competing" with the polymer for woad, intense absorption over the UV range from about 290 nm to 400 nm.

occording to their structure. The major classifications of antioxidants are primary antioxidants apidly with peroxy radicals (ROO.) to break the degradation cycle. Secondary antioxidants, phenols. The secondary antioxidants react with hydroperoxide (ROOH) to yield non-radical, and secondary antioxidants. Primary antioxidants, such as storically hindered phenols, react Antioxidants, on the other hand, interrupt the degradation process in different ways such as arylamines, are more reactive toward oxygen-centered radicals than are hindered non-reactive products, and are frequently called hydroperoxide decomposers.

特開2002-159596

The color instability caused by both thermo-oxidative degradation and photodegradation characteristic for urethane compositions are to be used in the covers of golf balls, which are typically results in a "yellowing" or "browning" of the polyurethane layer, an undesirable generally white.

components. Antioxidants include primary antioxidants, such as sterically hindered phenols, that Multifunctional antioxidants, such as hindered amine stabilizers ("HAS"), combine the functions oxidation, either or both of which can result in unwanted discoloration of polyurethane-formed structurally interchangeable with HALS. Various references describing such compositions are hindered amine light stabilizers ("HALS") helps protect polyurethanes from UV light-induced of primary and secondary antioxidants and are known to those of ordinary skill in the art to be formation of free radical species and hydroperoxides, and that the use of UV absorbers and Manufacturers have found that the use of primary antioxidants helps suppress the decomposers, that react with hydroperoxide to yield non-radical, non-reactive products. can react rapidly with peroxy radicals, secondary antioxidants, such as hydroperoxide set forth below.

ratio of the amount of light stabilizer ranges from 75/25 to 25/75 in the cover and from 75/25 to U.S. Patent No. 5,156,405 to Kitaoh et al. discloses a golf ball having a core, an ionomer stabilizer and a UV absorber. The light stabilizer and a UV absorber are present in the cover in paint in an amount of from about 0.1 to 20 parts, based on 100 parts by weight paint solid. The an amount of from 0.1 to 5 parts, based on 100 parts by weight ionomer resin, and in the clear cover, and a clear paint outer layer, where the cover and the outer layer each comprise a light 5/95 in the clear paint.

and a UV light blocking, visibly transparent topcoat. The cover contains a fluorescent material that absorbs at least some UV light at wavelengths greater than 320 cm and emits visible light. U.S. Patent No. 5,494,291 to Kennedy discloses a golf ball having a fluorescent cover

to induce ionic interactions in the polyurethane and thereby produce cationic type fonomers. UV resiliency and initial velocity through the addition of an alkylating agent such as t-butyl chloride U.S. Patent No. 5,692,974 to Wu et al. discloses golf balls which have covers and cores and which incorporate urethane ionomers. The polyurethane golf ball cover has improved stabilizers, antioxidants, and light stabilizers may be added to the cover composition.

U.S. Patent No. 5,823,890 to Maruko et al., discloses a golf ball formed of a cover of an nner and outer cover layer compression molded over a core. The inner and outer cover layers hould have a color difference AE in Lab color space of up to 3.

U.S. Patent No. 5,840,788 to Lutz et al. discloses a UV light resistant, visibly transparent ptical brightener that absorbs at least some UV light at wavelengths greater than about 350 nm, rrethane golf ball topcoat composition for use with UV curable inks. The topcoat includes an and emits visible light, and a stabilizer package. The light stabilizer package includes at least me UV light absorber and, optionally, at least one light stabilizer, such as a HALS.

of the cover material to harmful UV rays for bours at a time, resulting in undesirable "yellowing" n the art should readily recognize that repeated blows with a golf club tend to result in exposure naterial, which paint can be a clear and/or pigmented topcoat material. Those of ordinary skill esultant discoloration can "bleed" through the paint layer, also discoloring the golf ball cover. To date, it has been difficult for manufacturers to properly attain the desired long-term appearance of polyurethane compositions used in golf ball covers without adversely affecting solf ball performance. Many golf balls have at least one layer of "paint" covering the cover composition to direct UV radiation, degradation still occurs over a long time period and the formulation of a polyurethane composition suitable for use in golf ball covers that exhibits This long-felt problem in the golf ball art has now led the Applicants to seek a desirable andor "browning" of the cover material. Further, absert exposure of the polyurethane improved color stability upon prolonged exposure to UV light.

SUMMARY OF THE INVENTION

optionally, at least one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the stabilizer; wherein the color stabilizer is present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less cover is formed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising at least one polyol; at least one polyisocyanate; at least one curing agent; and at least one color The present invention is directed to a golf ball including a center, a cover, and, than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

In one embodiment, the cover has at least one of a material hardness of less than about 80 Shore D, a flexural modulus of less than about 100,000 psi, a dimple coverage of greater than about 60% and an ATTI compression of less than about 120. In a preferred embodiment, the

cover has at least one of a material hardness of less than about 70 Shore D, a flexural modulus of 60,000 psi, a dimple coverage of greater than about 70% and an ATTI compression of less than compression of less than about 100. In a more preferred embodiment, the cover has at least one of a material hardness of tess than about 60 Shore D, a flexural modulus of less than about less than about 75,000 psi, a dimple coverage of greater than about 65% and an ATTI

hindered amine light stabilizers ("light stabilizers"), thermal stabilizers, antioxidants, quenchers, In another embodiment, the color stabilizer includes UV absorbers, radical scavengers,

formamidines, cinnamates/propenoates, aromatic propenediones, benzimidazoles, cycloaifphatic ketones, formanilides (including oxamides), cyanoacrylates, benzopyranones, and mixtures includes a UV absorber, a light stabilizer, or a combination thereof. It is preferred that the UV hydroperoxide decomposers, fillers, and combinations thereof. Preferably, the color stabilizer absorber include triazines, benzoxazinones, benzotriazoles, benzophenones, benzoates,

In yet another embodiment, the UV stabilizer is present in an amount between about $0.1\,$ weight percent and about 10.0 weight percent. Preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 1.0 weight % to about 7.0 weight %, and more preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 3.0 weight % and about 7.0 weight %.

0.1 weight percent and about 6.0 weight percent. Preferably, the UV stabilizer is present in an In an alternative embodiment, the UV stabilizer is present in an amount between about amount between about 1.0 weight % to about 5.0 weight %, and more preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 3.0 weight % and about 5.0 weight %.

In one embodiment, the light stabilizer comprises bis-(substituted) heteropolycycliedione; pyrrolidin-2,5-dione; poly-methylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetramethyl) piperidinyl] siloxane: bis-N,N-1,6-hexanediylbis {N-(2,2,6,6-tctramethyl- 4-piperidinyl}- formamide}; dimethyl succinste polymer with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra- methyl-1-piperidine ethanol; bis-(1,2,2,6,6-pentamothyl-4-piperidinyl) sebacate; hindered amine; 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-telramethyl-4-piperidyl-

,22,6,6 pentamethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-sebacate; ydroxybenzyl) bis-(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidinyl) malonate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4is-(1-octyloxy-2,2,6,6,tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; n-butyl-(3,5-di-t-butyl-4-

iperidinyl) sebacate; compounds containing at least one of the following structure:

and mixtures thereof.

Preferably, the light stabilizer is present in an amount between about 0.01 weight % and 1.05 weight % and about 2 weight %, and most preferably, the light stabilizer is present in an bout 3 weight %, more preferably, the light stabilizer is present in an amount between about mount between about 0.1 weight % and about 1.0 weight %.

p-phenylene diisocyanate; m-phenylene diisocyanate, toluene diisocyanate; 3,3'-dimethyl-4,4'cyclohexylene disocyanate; isocyanurate of HDI; isocyanurate of 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane In one embodiment, the polyisocyanate comprises 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, riphenylene diisocyanate; isophoronediisocyanate; hexamethylene diisocyanate; naphthalene volymeric MDI; carbodiimide-modified liquid MDI; 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, lisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,4-Jiisocyanate; tetracene diisocyanate; napthalene diisocyanate; anthracene diisocyanate; and liisocyanate; xylene diisocyanate; p-tetramethylxylene diisocyanate; m-tetramethylxylene iiisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; i,6-hexamethylene-diisocyanate; dodecane-1,12iisocyanate; othylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate, tetramethylene-1,4ilisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5- trimethyl-5-isocyanatornethylcyclohexane; methyl

polyol. In still another embodiment, the curing agent comprises at least one aromatic polyamine. It is preferred that the polyurethane composition has an initial C* value of less than about 5 and an I.* value of greater than about 87. More preferably, the polyurethane composition has an In a particularly preferred embodiment, the curing agent comprises a polyamine or a initial C* value of less than about 4 and an L* value of greater than about 87.

9

物開2002-159596

than about 29 and an L* value of greater than about 86 after exposure to UV light for I hour, and more preferably, the polyurethane composition has a C^* value of less than about 15 and an L^* In another preferred embodiment, the polyurethane composition has a C^{\star} value of less

In another embodiment, the polyurethane composition has a C* value of less than about value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 hour.

preferably, the polyurethane composition has a C* value of less than about 20 and an L* value of 25 and an L* value of greater than about 85 after exposure to UV light for 2 hours, and more greater than about 85 after exposure to UV light for 2 hours.

the polyurethane composition has a ΔL^{ullet} value of greater than about -4 and an ΔC^{ullet} value of less than about 22 after exposure to UV light for about 1 hour. Preferably, ΔC^* is less than about 1, more preferably, the polyurethane composition has a C^* value of less than about 23 and an L^* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 hours. In another embodiment, In still another embodiment, the polyurethane composition has a C* value of less than about 25 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 hours, and and more preferably, ΔC* is less than about 12.

another embodiment, the polyurcthane composition has a ΔL^* value of greater than about -7 and In one embodiment, the polyurethane composition has a ΔL^{\star} value of greater than about -4 and an AC* value of less than about 22 after exposure to UV light for about 2 hours, more an ΔC^* value of less than about 26 after exposure to UV light for about 4 hours, and more preferably, ΔC^* is less than about 15, and most preferably, ΔC^* is less than about 13. In preferably, ΔC* is less than about 18.

than about 80 Shore D, or both. In another embodiment, a paint layer that is substantially free of Preferably, the cover is at least about 0.02 inches thick, the cover has a material hardness of less UV absorber and light stabilizer is disposed about the cover. It is preferred that the at least one In one embodiment, the cover comprises at least an inner cover layer and an outer cover UV absorber and the at least one light stabilizer have a ratio of about 10:1 to about 60:1 and, layer comprising the polyurchane composition that is disposed about the inner cover layer. more preferably, a ratio of about 30:1 to about 50:1.

formed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising at least one The present invention is also directed to a golf ball comprising a center, a cover, and at least one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is

JV absorber and at least one light stabilizer present in an arnount sufficient to provide a ΔC^* of ass than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of $1\ \mathrm{hour}$

отпеd from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, including a prepolymer The present invention is also directed to a golf ball comprising a center, a cover, and at east one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is omprising at least one diisocyanate and at least one polyol; a curing agent; at least one UV tabilizer are present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of Iess than about 22 upon ibsorber; and at least one light stabilizer; wherein the at least one UV absorber and light xposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

The present invention is also directed to a golf equipment-forming composition including reaction product of a prepolymer comprising at least one diisocyanate and at least one polyol; a rufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of uring agent comprising at least one polyamine; at least one UV absorber; and at least one light tabilizer, wherein the at least one UV absorber and light stabilizer are present in an amount

comprising at least one polyol, at least one polyisocyanate, at least one curing agent, and a color ore, wherein the cover is formed of a polyurethane composition, or a reaction product thereof, stabilizer present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure jegradation in a golf ball which includes providing a golf ball core; forming a cover about the The present invention is also directed to a method of inhibiting or preventing color to UV light over a timeframe of 1 hour.

The present invention is also directed to a method of testing the color stability of a galf polyurethane composition; exposing the outermost cover to UV light for at least one hour; and ball which includes providing a golf ball having an outermost cover formed of a stabilized determining the C* value and L* value of the outermost cover.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

This invention is directed to golf balls having a core, an optional intermediate layer, and a package. Preferably, the golf ball cover is formed of the polyurethane composition and includes cover, at least one of which is formed of a polyurethane composition including a color stabilizer

特開2002-159596

polyol, and at least one curing agent, in addition to the color stabilizer package. In a particularly polyisocyanate is MDI, the at least one polyol is PTMEG, the curing agent is at least one of the p-phenylene diisocyanate ("PPDi"), m-phenylene diisocyanate ("MPDI"), toluene diisocyanate toluenediamine, or a mixture thereof, and the color stabilizer package includes at least one of a isomers of 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine, or a mixture thereof, and the color stabilizer the reaction product of a prepolymer including at least one polyisocyanate and at least one preferred embodiment, the polyisocyanate is 4,4"-diphenylmethane diisocyanate ("MDI"), ("TDI"), or a mixture thereof, the at least one polyol is polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), the curing agent is at least one of the isomers of 3,5-dimethylthio-2,4-UV absorber, a HALS, or a mixture thereof. In a most preferred embodiment, the package includes at least one of a UV absorber, a HALS, or a mixture thereof.

materials available to those of ordinary skill in the art. One-piece balls formed with the materials composition of the invention. Such balls may further include, if desired, blends of conventional liquid centers, intermediate layers, and/or covers, with one or more of the layers including the layer construction, such as dual-core and dual-cover golf balls, and wound bails having cores, spin and low velocity. Other embodiments of the present invention include two-piece, multidisclosed herein are durable but do not provide great distance because of their relatively high goif ball cover and/or intermediate layer materials, such as those discussed herein or other Golf balls formed according to the invention may, for example, have a one-piece construction formed from a homogeneous mass consisting entirely of the polyurethane polyurethane composition disclosed herein.

surrounded by the cover. In the case of a golf ball having three or more layers, the term "golf ball layer," For example, one optional type of intermediate layer is a tensioned clastomeric material layer, the polyurethane compositions of the invention may be incorporated into the elastomeric core" includes at least one inner layer and typically refers to a center surrounded by at least one wound about the center. When a tensioned elastomeric material is included as an intermediate goif balls. The center may be solid, gel-filled, hollow, or fluid-filled, e.g., gas or liquid. The intermediate layer. Golf balls having at least two layers in the core are known as "dual core" term "inner core" is used interchangeably with "conter" or "golf ball center," while the term "outer core" is used interchangeably with "intermediate layer" or "at least one intermediate As used herein, the term "golf ball core" is used to refer to any portion of a golf ball

urt, and, thus, hercin as well, as an inncr cover layer, as an outer core layer, or as a mantle layer. example, a single layer or multilayer cover, a single layer or multilayer core, both a single layer ombination. Intermediate layers of the type described above are sometimes referred to in the naterial, the center, or both. An intermediate layer may be included within a ball having, for over and core, or both a multilayer cover and a multilayer core, or any similar such

tri-, and tetra-isocyanate. Preferably, the polyisocyanate includes MDI, PPDI, TDI, or a mixture thereof, and more preferably, the polyisocyanate includes MDI. It should be understood that, as carbodiimide-modified liquid MDI, and mixtures thereof and, additionally, that the diisocyanate Frec Monomer MDI, Low Free Monomer TDI, Low Free MPDI, and Low Free Monomer PPDI. ,2-diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate;1,5-hexamethylene-ГМXDI"); m-tetramethylxylene diisocyanate ("m-TMXDI"); ethylene diisocyanate; propylenedissocyanate ("HDI"); dodecane-1,12-diisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexanemonomer. Examples of "low free monomer" diisocyanates include, but are not limited to Low The polyurethane composition of the present invention includes the reaction product of olyisocyanate, at least one polyol, and at least one curing agent. Any polyisocyanate available "H₁₂MDt"), p-phenylene diisocyanate ("PPDI"), m-phenylene diisocyanate ("MPDI"), tolucne lower levels of "free" isoeyanate monomer, typically less than about 0.1% to about 0.5% free known to those of ordinary skill in the art as having more than one isocyanate group, e.g., di., employed may be "low free monomer," understood by one of ordinary skill in the art to have napthalene diisocyanate, anthracene diisocyanate, and mixtures thereof. Polyisocyanates are olyisocyanates include, but are not limited to, 4,4"-diphenylmethane disocyanate ("MDI"), olymeric MDI, carbodiimide-modified liquid MDI, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate tritsocyanate of 2,4,4-trimethyl- 1,6-hexane diisocyanate ("TMDl"), tetracene diisocyanate, used herein, the term "MDI" includes 4,4'-diphenylmethane dissocyanate, polymeric MDI, Jiisocyanate ("NDI"); xylene diisocyanate ("XDI"); p-tetramethylxylene diisocyanate ("po one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary isocyanatomethylcyclohexane; methył cyclohexylene diisocyanate; isocyanurate of FIDI; sophoronediisocyanate ("TPDI"), hexamethylene diisocyanate ("HDI"), naphthalene .3- diisocyanate; cyclohexane-1,4- diisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5liisocyanate ("TD1"), 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate ("TODI"),

特開2002--159596

polycaprolacione polyols, and polycarbonate polyols. In one preferred embodiment, the polyol The at least one polyisocyanate should have less than about 14% unreacted NCO groups between about 2.5% and about 7.8%, and most preferably, between about 4% to about 6.5%. Preferably, the at least one polyisocyanate has less than about 7.9% NCO, more preferably, invention. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxyterminated polybutadiene and partially/fully hydrogenated derivatives, polyester polyols, Any polyol available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the includes polyether polyol, more preferably those polyols that have the generic structure:

where R_1 and R_2 are straight or branched hydrocarbon chains, each containing from 1 to about polytetramethylene ether glycol, polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Preferably, the polyol of the present 20 carbon atoms, and n ranges from I to about 45. Examples include, but are not limited to, mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds and invention includes PTMEG.

In another embodiment, polyester polyols are included in the polyurethane material of the invention. Preferred polyester polyols have the generic structure:

adipate glycol, ortho-phthalate-1,6-hexanediol, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can where R1 and R2 are straight or branched hydrocarbon chains, each containing from 1 to about 20 In another embodiment, polycaprolactone polyois are included in the materials of the invention. have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclio groups. carbon atoms, and a ranges from 1 to about 25. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, polyethylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polyethylene propylene

Ξ

Preferably, any polycaprolactone polyols have the generic structure:

where R, is a straight chain or branched hydrocarbon chain containing from 1 to about 20 carbon tours, and n is the chain length and ranges from 1 to about 20. Suitable polycaprolactone tolyols include, but are not limited to, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone, diethylene tylool initiated polycaprolactone, trimethylol propane initiated polycaprolactone, neopentyl stycol initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, and mixtures hereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups.

In yet another embodiment, the polycarbonate polyols are included in the polyurethane naterial of the invention. Preferably, any polycarbonate polyois have the generic structure:

where R₁ is predominantly bispbenol A units -(p-C₆H₂)-C(CH₃)₂-(p-C₆H₃)-c or derivatives thereof, and n is the chain length and ranges from 1 to about 20. Suitable polycarbonates include, but are not limited to, polyphthalate carbonate. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. In one embodiment, the molecular weight of the polyol is from about 200 to about 4000. Polyamine curatives are also suitable for use in the polyurethane composition of the invention and have been found to improve cut, shear, and impact resistance of the resultant balls. Preferred polyamine curatives have the general formula:

~

(41)

特勝2002-159596

from about 64 to about 2000. Preferably, n and m, each separately, have values of 1, 2, or 3, and (LONZACURE M-CDEA), trimethylene glycol di-p-aminobenzoate (VERSALINK 740M), and aminobenzoate; N,N'-dialkykdiamino diphenyl methane; para, para'-methylene dianiline (MDA), dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof, such as BTHACURB 300, commercially which include both primary and secondary amines, preferably have molecular weights ranging m-phenylenediamine (MPDA), 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline) (MOCA), 4,4'-methylenebutylamino)-benzene, 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6meta-cyclohexyl, para-cyclohexyl, ortho-phenylene, meta-phenylene, or para-phenylene, or a available from Albermarle Corporation of Baton Rouge, LA. Suitable polyamine curatives, where n and m each separately have values of 0, 1, 2, or 3, and where Y is ortho-cyclohexyl, bis-(2,6-diethylaniline), 4,4'-diarnino-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane, 2,2', 3,3'dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof (tradename ETHACURE 100 and/or diethylaniline); trimethylene głycol-di-p-aminobenzoate; polytetramethyleneoxide-di-p-ETHACURE 100 LC); 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine and isomers thereof, such as 3,5combination thereof. Preferred polyamine curatives include, but are not limited to, 3,5tetrachloro diamino diphenylmethane, 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline), diethyltoluene.2,6-diamine; 4,4"-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane; 1,4-bis-(secmixtures thereof. Preferably, the curing agent of the present invention includes 3,5-

At least one of a diol, triol, tetraol, hydroxy-terminated, may be added to the aforementioned polyurethane composition. Suitable hydroxy-terminated curatives have the following general chemical structure:

where n and m each separately have values of 0, 1, 2, or 3, and where X is ortho-phenylene, meta-phenylene, para-phenylene, ortho-cyclohexyl, meta-cyclohexyl, or mixtures thereof. Proferably, n and m, each separately, have values of 1, 2, or 3, and more preferably, 1 or 2.

polyisocyanate, polyol, and curing agent. This method results in a mixture that is inbomogenous curing agem. This method affords a more homogeneous mixture resulting in a more consistent resultant composition. A preferred method of mixing is known as the prepolymer method. In polyisocyanate, polyol, and curing agent of the present invention. One commonly employed (more random) and affords the manufacturer less control over the molecular structure of the this method, the polyisocyanate and the polyol are mixed separately prior to addition of the Any method available to one of ordinary skill in the art may be used to combine the method, known in the art as a one-shot method, involves concurrent mixing of the polymer composition.

desired (i.e., one-piece, two-piece multi-component, or wound), and any filler available to one of include zinc oxide ("ZnO"), barium sulfate, calcium oxide, calcium carbonate, and sillea, as well invention, in amounts as needed, for their well-known purposes. Additional components which ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Examples of useful fillers microspheres, and various metals, can be added to the polyurethane compositions of the present as any salts and oxides thereof. Additional filters, such as foaming agents, glass and/or plastic An optional, but preferred, filler component may be chosen to adjust the density of the blends described herein. The selection of such filler(s) is dependent upon the type of golf ball

2

梅爾2002-159596

optical brighteners, fluorescent pigments, and dyes. Such additional ingredients may be added in can be added to the polyurethane composition include UV stabilizers and other dyes, as well as outermost layer of the golf ball just beneath the outermost topcoat of the golf ball, which color preferred to include one or more color stabilizers according to the invention in at least the any amounts that will achieve their desired purpose. As discussed herein, however, it is stabilizer(s) can supplement or replace any conventional UV stabilizers.

stabilizers and antioxidants, quenchers, such as nickel quenchers, hydroperoxide decomposers, Thus, it is also preferred that the polyurethene composition of the present invention pigments, and paints, have some UV absorbing and/or blocking qualities, and as such, can absorbers, radical scavengers, such as hindered amine light stabilizers ("HALS"), thermal include at least one color stabilizer. Color stabilizers include, but are not limited to, UV fillers, and mixtures thereof. It has been determined that fillers, such as ZnO and TiO2, contribute to the color stability of the polyurethane composition.

by any particular theory, it is believed that these compounds absorb harmful UV light and rapidly cyanoacrylates, benzopyranones, salicylates, and mixtures thereof. Without wishing to be bound benzotriazoles, benzophenones, benzoates, formamidines, cinnamates/propenoates, aromatio convert the light into harmiess energy, such that the compounds reduce or prevent the rapid propanediones, benzimidazoles, cycloaliphatic ketones, formanilides (including oxamides), Suitable UV absorbers include, but are not limited to, triazines, benzoxazinones, degradation of color in many conventional golf balls.

Preferred substituted triazines include those having the formula:

特開2002-159596

wherein R, is H, OH; R2 is H, alkoxy, alkylester, hydroxyalkoxy; R3 is alkyl, H; R4 is alkyl, H,

alkylester, R₅ is alkyl, H; and R₆ is alkyl, H, alkylester.

Preferred benzoxazinones include those including the formula:

Preferred benzotriazoles include those having the formula:

wherein R₁ is OH; R₂ is alkyl, hydroxyalkyl, acryloxyalkyl, (hydroxyphenyl)alkyl, (alkylester)alkyl, (dlydroxyalkyletber)oxoalkyl, phenylalkyl; R₃ is H, alkyl; and X is Cl, Br, I.

Preferred benzophenones include those having the formula:

Preferably X is Cl.

(45)

wherein R₁ is OH, alkoxy, alkenoic acid alkoxyester, aryloxy, hydroxyalkoxy, hydroxyalkylether)alkoxy, (polymerized acrylo)alkoxyester, o-alkyl acid cster, R₂ is H, SO₂H, SO₃Na; and R₃ is H, OH; R₄ is H, alkoxy, OH; and R₅ is H, SO₃Na.

Preferred benzoates include those having the formula:

wherein R_1 is hydroxyalkylether, alkylphenyl, alkyl, phonyl, hydroxyphenyl; R_2 is H, OH, alkyl, hydroxy(alkylether)amino; R_3 is H, alkyl, OH, and R_4 is H, alkyl.

Preferred formamidines include those having the formula:

wherein R, is alkyl, R2 is alkyl.

Preferred cinnamates or propenoates include those having the formula:

wherein R₁ is alkyl; R₂ is alkytester, cyano; R₃ is H, phenyl; and R₄ is H, alkoxy. Preferred aromatic propanctiones include those having the formula:

-

特開2002-159596

(46)

wherein R1 is alkoxy; and R2 is alkyl.

Preferred benzimidazoles include those having the formula:

Preferred cycloaliphatic ketones include those having the formula:

wherein R, is alkyl.

Preferred formanilides (including oxamides) include those having the formula:

wherein R₁ is alkyl; R₂ is H, formanilide, alkylalkoxy, and/or contains benzimidazole.

Preferred cyanoacrylates include those having the formula:

wherein R₁ is alkyl, arylcyanoacrylalkyl; R₂ is phenyl, H, alkylindoline; and R₃ is H, phenyl.

5

(47)

特期2002-159596

Preferred benzopyranones include those having the formula:

wherein R1; R2; R3; and R4 are OH.

Preferred salicylates include those having the formula:

wherein R1 is a linear, cyclic, or branched alkyl group.

The above structures are not intended to be inclusive. One of ordinary skill in the art would be aware that "cross-over" between groups exists, including isomeric structures, and as such, these groups are also suitable in the compositions of the invention.

Suitable aromatic propanedione UV absorbers include, but are not limited to, 4-t-Butyl-4-methoxydibenzoylmethane or avobenzone, GIVSORB UV-14; and mixtures thereof.

Suitable benzimidazole UV absorbers include, but are not limited to, 2-Phenyl-IH-benzimidazole-5-sulfonic acid, GIVSORB UV-16; and mixtures thereof.

Suitable benzophenone UV absorbers include, but are not limited to, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone, UVINUL 3008; 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, UVINUL 3040; 2-Hydroxyy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone or Sulisobenzone, UVINUL MS 40; 2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)-2-propenoic acid ethyl ester, CYASORB UV 2098; Homopolymer of 4-(2-Acryloyloxyethoxy)-2- hydroxybenzophenone, CYASORB UV 2126; 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone and 2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy) benzophenone and 2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy) benzophenone, MARK 1535; 2,4,4"-Trihydroxybenzophenone, MAXGARD 200; 2-Hydroxy-4-(isooctyloxy) benzophenone, MAXGARD 800; 2-Hydroxy-4-dodecyloxybenzophenone, UVINUL 410; 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5,5'- disulfobenzophenone, disodium salt,

Dihydroxy-4,4'- dimethoxybenzophenone, UVINUL D 49; 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone, JVINUL 3048; 2,4-Dihydroxybenzophenone or 4-Benzoylresorcinol, UVINUL 400; 2,2'-JVINUL D 50; 2,2'-Dihydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)benzophenone, UVINUL X-19; 2-Hydroxy-4- benzyloxybenzophenone, Seesorb 105; and mixtures thereof.

Suitable benzopyranone UV absorbers include, but are not limited to, 3,3',4',5,7-

pentabydroxyflavone or quercetin; and mixtures thereof.

-butyl-4-hydroxy-methyl ester of benzenepropanoic acid, TINUVIN 840; 2-[2-hydroxy-3,5-bisoutyl-4-hydroxy-1,6-hexanediyl ester of benzenepropanoic acid and 3-(ZH-benzotriazol-2-yl)-5methyl-i-phenylethyl)-4-(i,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol, TINUVIN 928; 3-(2H-benzotriazol-TINUVIN 99; 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole, TINUVIN P; 2-(2'-hydroxy-3'-sec-3ZT; 5-t-butyl- 3-(5-chloro-2H- benzotriazol-2-yl)-4-hydroxybenzenepropanoic acid octyl ester (1,1-dimethylbenzyl) phenyl]-2H-benzotriazole, TINIJVIN 900; 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1hydroxycthyl))benzotriazole, NORBLOC 6000; 2-(2'-hydroxy-5'- methacrylyloxyedhylphenyl)benzotriazole, TINUVIN PS; bis[2-hydroxy-3- (2H-benzotriazol-2-yl)-5-octylphenyl]methane, and 3-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-5-t-butyl-4-hydroxybenzenepropanoic acid octyl ester, uydroxyphenyl]- 1-oxopropyl]-w-[3-{3-(2H-benzouriazot-2-yl)-5-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl]-i-2H-benzotriazofe, NORBLOC 7966; 1,1,1-tris (hydroxyphenyl) ethane benzotriazole, THPE oxopropoxy jpoly(oxy-1,2-ethanedlyf), TINUVIN 1130; 2-(2-Hydroxy- 3,5-di-t-butylphenyl) TINUVIN 109, a-[3-[3-[3-(2H-benzotnazol-2-yl)-5-(-butyl-4-hydroxyphenyl]-1-0xopropyl]-w-5enzotriazol-2-yi)-4-methyl-6-dodocylphenol, TINUVIN 571; 3-(2H-benzotriazol-2-yi)-5-t-Suitable benzotriazole UV absorbers include, but are not limited to, 2-[2-hydroxy-5benzotriazole, TINUVIN 326; 2-(3'-5'-di-4-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, ITNUVIN 327; 2-(2-Hydroxy-3,5-di-(-amylphenyl)benzotriazole, TINUVIN 328; 3-(2H-2-yl)-5-1-butyl-4-hydroxybenzenepropanoic acid, C7-9 branched and linear alkyl esters, Benzotriazol-2-yl)-5-t-butyl-4-frydroxybenzenepropanoic acid, TINUVIN 384; 2-(ZHburyl-5'-t-butylphenyl) berzottiazole, TIMUVIN 350; 2-(2'-hydroxy-5'-t-butylphenyl) benzetriazole, TINUVIN 320, 2-(2-hydroxy-3-f- butyl-5-methylphenyl)-5-chloro-2H-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phonyl]benzotriezole, TINUVIN 329; 2-(2'-hydroxy-5'-(2tydroxypoly(oxy-1,2-ethanediyi) and a-[3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5- t-butyl-4-

9

特開2002-159596

Butylphenyl 2-hydroxybenzoale or 4-t-butylphenylsalicylate, Seesorb 202; and mixtures thereof. Suitable benzoate UV absorbers include, but are not limited to, hexadecyl 3,5-di-l-butyl-[[(ethylphenylamino)methylene]amino]benzoate, GIVSORB UV-1; Phenyl 2-hydroxybenzoate 4-hydroxybenzoate, CYASORB UV 2908; 3-hydroxyphenylbenzoate, SEESORB 300; ethyl-4or phenylsalicylate, SEESORB 201; 2,4-di-/- butylphenyl-3,5-di-/-butyl-4-hydroxybenzoate, TINUVIN 120; 4-Bis(polyethoxy)amino acid polyethoxy ethyl ester, UVINUL P 25; 4-t-

Suitable benzoxazinone UV absorbers include, but are not limited to, 2,2-(p-phenylene) di-3,1-benzoxazin-4-one, CYASORB 3638; and mixtures thereof.

Suitable cinnamates or propenoate UV absorbers include, but are not limited to, dimethy? (p-methoxybenzylidene) malonate, SANDUVOR PR 25; 3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid 2-ethylhexyl ester or octyl p-methoxycinnamate, UVINUL 3039; and mixtures thereof.

diphenylacrylate, UVINUI. 3035; 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3- diphenylacrylate, UVINUL 3039; Suitable cyanoacrylate UV absorbers include, but are not limited to, ethyl-2-cyano-3,3diphenylacryloyl)oxy]methyl)propane, UVINUL 3030; 2-Cyano-3-(2-methylindolinyl) 1,3-bis-[(2'-cyano-3,3'-diphenylacryloyl)oxy]- 2,2-bis- [[(2-cyano-3',3'methylacrylate, UV Absorber Bayer 340; and mixtures thereof.

Suitable cycloaliphatic ketone UV absorbers include, but are not limited to, 3-(4methylbenzylidene)-D,L-camphor, GIVSORB UV-15; and mixtures thereof.

[[(methylphenylamino)methylene]amino]benzoate, GIVSORB UV-2; and mixtures thereof. Suitable formarnidine UV absorbers include, but are not limited to, Ethyl-4-

Suitable formanilide (including oxamide) UV absorbers include, but are not limited to, N-N-(2-ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl) oxamide, TINUVIN 312; 2H-benzimidazole- 2carboxylic acid (4-ethoxyphenyl) amide, UVINUL FK 4105; and mixtures thereof. N-{5-4-Butyl-2-ethoxyphenyl}-N'-(2-ethythenyl) oxamide, TINUVIN 315; (2-ethoxypheny))-N"-(4-isododecyiphenyl) oxamide, SANDUVOR 3206;

bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, TINUVIN 400; 2,4,6-Trianilino-p-(carbo-2'-ethylhexyltriazine derivative, TINUVIN 1545; 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphonol, TRUUVIN 1577 FF; 2-[4-((2-Hydroxy-3-dodecyloxynropyl)oxy)- 2-hydroxyphenyl]- 4,6dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-octyloxyphenol, CYASORB UV 1164; confidential Suitable triazine UV absorbers include, but are not limited to, 2-[4,6-bis (2,4-1'-oxy)-1,3,5-triazine, UVINUL T-150; and mixtures thereof.

7

FINUVIN 360; and mixtures thereof.

rimetylcyclohexylsalicylate or homomentyylsalicylate, NEO HELIOPAN HMS; menthyl-o-Suitable salicylate UV absorbers include, but are not limited to, 3,3,5minobenzoate, NEO HELIOPAN MA; and mixtures thereof.

Paterson, NJ; SANDUVORS are commercially available from Clariant Corporation of Charlotte, Sorporation of Tarrytown, NY; UVINULS are commercially available from BASF Corporation of Charlotte, NC; CYASORBS are commercially available from Cytec industries Inc. of West The TINUVIN compounds are commercially available from Ciba Specialty Chemicals Quercetin is commercially available from ACROS Organics of Pittsburgh, PA; MAXGARDS commercially available from Witco Chemical of Oakland, NJ; GIVSORBS are commercially AC; NORBLOCS are commercially available from Janssen Pharmaceutica of Titusville, NI; nvailable from Givauden-Roure Corp. of Geneva, Switzerland; and NEO HELIOPANS are are commercially available from Garrison Industries of Bi Dorado, AR; SEESORBS are commercially available from Shipro Kasei of Osaka, Japan; MARK compounds are commercially available from Haarmann & Reimer of Teterboro, NI.

Other suitable UV absorbers include inorganic pigments such as titanium dioxide, zinc xide, barium sulfate, violet, PALIOGEN Blue L 6385, ultra marine blue, and other blue sigments; and mixtures thereof.

HELIOPAN HMS; menthyl-o-aminobenzoate, NEO HELIOPAN MA; TINUVIN 99; TINUVIN han about 1% of the total polyurethane composition. Suitable liquid UV absorbers include, but JVINUL P25; isoamyl p-methoxyeinnamate, NEO HELIOPAN E1000; 2-ethylhexylsalicylate, are not limited to, UVINUL 3039; 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, NEO HELIOPAN AV; referably, the UV absorber is a liquid when the UV absorber is present in an amount greater SANDUVOR 3206; MAXGARD 800; MARK 1535; GIVSORB UV-1; or mixtures thereof. NEO HELIOPAN OS; 3,3,5-trimetylcyclohexylsalicylate or homomentyylsalicylate, NEO In a particularly preferred embodiment, the at least one UV absorber is a liquid. 184; TINUVIN 213; TINUVIN 1130; TINUVIN 109; TINUVIN 400; TINUVIN 571;

greater than about 10,000 L/mol-1-cm-1 at any wavelength between about 290 nm and about 350 nm. More preferably, the selected UV absorber has an ϵ of between about 10,000 L·mol-1·cm-1 In a preferred embodiment, the selected UV absorber has an extinction coefficient, e, of and about 30,000 L·mol-1·cm-1 at wavelengths between about 290 nm and about 350 nm, and most preferably, between about 10,000 L·moi-1·cm-1 and about 20,000 L·moi-1·cm-1 at

<u>ə</u>

特購2002-159596

wavelengths that more closely match the absorbance of the polymer, even if the amplitude of the particular theory, it is believed that spectrally matching the peak absorbance of the UV absorber wavelengths between about 290 nm and about 350 nm. Without wishing to be bound by any to that of the polymer composition provides the most ideal color and light stabilization. For example, UV absorbers that have an absorbance maximum at wavelengths higher than the polyurethane composition have been found to be less effective than those that absorb at absorbance is lower.

nm. Example include, but are not limited to, SANDUVOR VSU, UVINUL 3039, SANDUVOR and the second being in the region between about 320 nm and about 370 nm. Examples of these include, but are not limited to, TINUVIN 328, NORBLOC 6009, NORBLOC 7966, CYASORB nm and about 400 nm, as measured in a dilute solution of a non-hydrogen-bonding solvent, such local absorption maxima, the first being in the region between about 285 nm and about 315 nm, PR 25, GIVSORB UV-15, and mixtures thereof. Most preferably, the UV absorbers have two 2337, TIMUVIN P, GIVSORB UV-13, CYASORB 3638, UVINUL D50, CYASORB UV 24, Preferably, the UV absorbers have certain local absorption maxima between about 280 between about 300 nm to about 360 nm, more preferably between about 315 nm to about 340 as chloroform or methylene chloride. The UV absorbers may have a single local maximum and mixtures thereof.

292, TINUVIN 400, dirrethyl succinate with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol, TINUVIN 622; bis (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacate, bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-TINUVIN 770 from Ciba Specialty Chemicals Corporation; dimethyl succinate with 4-hydroxyhexanediamine, N.N. bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl), CHIMASSORB 2020, also from scavengers. Commercially available examples include, but are not limited to, bis-(1-octyloxyhydroxybenzyl) bis-(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidinyl) malonate, TINUVIN 144, TINUVIN piperidinyl) sebacate, TINUVIN 765; and bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate, hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ittinino], CHIMASSORB 944; and I,6-Without wishing to be bound by any particular theory, it is believed that radical etramethyl(butyl)amino]-s-trlazine-2,4-diyl)[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) imino] seavengers, such as hindered amine light stabilizers, function primarily as free radical 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate, TINUVIN 123, n-butyl-(3,5-di-,r-butyl-4-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol, CHIMASSORB 119; poly {[6-(1,1,3,3-

SANDUVOR 3070 from Clariant Corporation of Charlotte, NC; UVINULS 4049 H and 4050 H hexanediylbis {N-(2,2,6,6-tetramelhyl- 4-piperidinyl)- formamide}, UVINUL 4050 FJ; dimethyl succinate polymer with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-methyl-1-piperidine ethanol, TINUVIN 622LD; 2,5-dione, CYASORB UV-3581; poly-methylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetramethyl) piperidinyl] piperidinyl)-sebacate; bis-(1-octyloxy-2,2,6,6,tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; n-butyl-(3,5from BASP Corporation; bis-(substituted) heteropolycyclicdione, UVINUL 4049 H; N.N-1,6hindered amine; SANDUVOR 3070; 3-dodecyl-l-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidy}-pyrrolidin Ciba Specialty Chemicals Corporation; CYNASORB UV-3581 from Cytec Industries Inc. di-1-butyl-4-hydroxybenzyl) bis-(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidinyl) malonate; bis(2,2,6,6siloxane; bis-{1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl}-sebacate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4ctramothyl-4-piperidinyl) sebacate; and mixtures thereof.

Examples of other suitable HALS typically include, but are not limited to, those containing at least one of the following structure:

Corporation; CYANOXS 790 and 1791 from Cytec Industries Inc; SANDOSTAB P-EPQ from RGANOX 1135, aryl phosphonite, SANDOSTAB P-EPQ; tris (mono-nonylphenyl) phosphite, RGANOX 1135, IRGANOX 5057, and IRGANOX MD 1024 from Ciba Specialty Chemicals Clariant Corporation; UVINULS 2003 AO and 2012 AO from BASF Corporation; tris (mono-IRGANOX 1010; 3,5-di-1-4-hydroxy- hydrocinnamic acid and C7-9-branched alkyl esters, stabilizers include, but not limited to IRGANOX 245, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, stabilizers and antioxidants protect polymers against thermo-oxidative degradation. These nonylphenyl) phosphite, UVINUL 2003 AO; 1-glyceryl oleate and DL-alpha-tocopherol, Without wishing to be bound by any particular theory, it is believed that thermal propionate, IRGANOX 245; tetrakis[3,5-di-1- butylhydroxyhydro- cinnamate)]-methane, UVINUL 2012 AO; triethyleneglycol bis-93-(3'-t-butyl-4'- hydroxy-5'-methyl- phenyl)-NAUGARD P; and mixtures thereof.

特開2002-159596

特開2002-159596 93

as 2,6-di-t-butyi-4-methyi-phenol; 2,6-di-t-butyl-4-nonyl-phenol; 2,2'-methylenc-bis-(4-methylpropionate; 1,1,3-tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-f-butyl-phenyl)-butane; 2,2'-methylene-bis-6-(1hydroxyhydrocinnamate; N-phenylbonzeneamine; reaction products with 2,4,4-trimethylpentene; Also suitable as antioxidants include, but are not limited to, many hindered phenols, such propionate; tetrakismethylene (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) methane; tris (3,5-di-tnexamethylene bis-(3,5-di-t-butyt-4-hydroxy-hydrociunamamide); octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-6-t-butyl-phenol); 4,4'-butylidene-bis-(2-t-butyl-5-methyl-phenol); 4,4'-thio-bis-(2-t-butyl-5butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate; 2,2'-thiodicthyl bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) mcthyl-phenol); 2,2'-thio-bis(6-t-butyl-4-methyl-phenol); 2,5-di-t-amyl-hydroquinone; polymeric sterically hindered phenol; octadecyl-3-(3',5'-di-1-butyl-4'-hydroxyphenyl) methyl-cyclohexyl)-papa-cresoi: 2,4-dimethyl-6-(1-methyl-cyclohexyl)-phenol; N,N'and mixtures thereof.

Other suitable antioxidants include hindered phenols with the generic structure:

wherein R, and R2 are I-butyl groups, alkyl groups, or oxyalkylenes; phosphites with the generic

wherein R1, R2, and R3 are alkyl groups or phenyl groups; thioesters having the generic

ង

therein R1, R2, R3, and R4 are alkyl groups; and mixtures thereof.

Phosphites, such as tris-(2,4-di-f-butyl-phenyl) phosphite; tris-(2,4-di-f-butyl-pkenyl) tosphite plus distearyl-3,3-thiodipropionate (about 3% on phosphite); bis-(2,4-di-f-butyl-kenyl) pentaexylthritol-diphosphite; tetrakis-(2,4-di-f-butyl-phenyl) 4,4-biphenylence-phosphonite; tris-(p-nonylphenyl) phosphite; diisodecyf-phenyl-phosphite; diphenyl-phosphite; diphenyl-phosphite; trisodecyl-phosphite; trilauryl-phosphite; and mixtures thereof, are also suitable trioxidants, as are many thioesters, such as di-lauryl-3,3'-thio-dipropionate; di-stearyl-3,3'-thio-propionate; and mixtures thereof.

Quenchers are light stabilizers able to take over the energy absorbed by the aromophores present in a plastic material and to dispose of it efficiently to prevent degradation. He energy can be dissipated either as heat or as fluorescent or phosphorescent radiation. For sergy transfer to occur from an excited chromophore to the quencher, the latter must have lower tergy states than the donor. Without wishing to be bound by any particular theory, it is alieved that the transfer can proceed according to two general mechanisms. The first process, e long range energy transfer or Forester mechanism, is based on a dipole-dipole interaction and usually observed in the quenching of excited singlet states. The distance between aromophore and quencher may be as large as 5 or 10 nm, provided there is a strong overlap structure the emission spectrum of the chromophore and the absorption spectrum of the quencher. he Forester mechanism has been considered as a possible stabilization mechanism by typical V absorbers with extinction coefficients greater than 10,000 L-mol-1-cm-1. Though quenching F carbonyl compounds through this mechanism has been postulated several times it has not been lown unequivocally.

The second type of process quenchers may operate with is the so-called contact, or silisional, or exchange energy transfer. For an efficient transfer to take place, the distance stween quencher and chromophore must not exceed about 1.5 nm. This means that the abilization that can be achieved will depend on the concentration of the quencher and on the fettime of the excited donor. Considering the longer lifetimes of excited triplet states compared those of singlet states, energy transfer from triplet states is more likely.

Suitable quenchers, include, but are not limited to nickel dibutyldithiocarbamate; thio bis ,2'-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phonyl] nickel-2-ethyl hexanoate; n-butylamine-nickel-2,2'-

7

(55)

梅開2002-159596

thio bis(4-t-octylphenolate); nickel-bis-[2,2'-thio bis (4-t-octylphenolate)]; and mixtures thereof, all commercially, available from Ciba Corporation.

In another embodiment of the present invention, color stabilization of the polyurchane cover compositions is provided by in situ UV absorbers. In this embodiment, these "reactive" UV stabilizers are chemically bound directly to the polymer backbone, usually to one of the prepolymer components. Without being bound by theory, it is believed that attaching the stabilizers in this manner prevents migration of the stabilizers out of the polymer, and therefore increases the length of time for which color stabilization is provided to the polyurethane composition. Preferred in situ UV absorbers include, but are not limited to, piperidine-based commounds.

The at least one UV stabilizer should be present in an amount between about 0.1 weight percent and about 6.0 weight percent, more preferably between about 1.0 weight percent to about 5.0 weight percent, and most preferably, between about 3.0 weight percent and about 5.0 weight percent. The HALS, if present, is preferably present in an amount between about 0.01 weight percent and about 3 weight percent and about 2 weight percent and about 2 weight percent, and most preferably, between about 0.1 weight percent and about 1.0 weight percent.

In a preferred embodiment, the color stabilizer package comprises at least one UV absorber and at least one HALS. Preferably, the ratio of UV absorber to HALS is between about 1:1 to about 100:1, more preferably between about 7:1 to about 70:1, and most preferably, between about 30:1 to about 30:1 to about 60:1.

In an alternative embodiment, the color stabilizer package comprises at least one UV absorber and at least one HALS. Preferably, the ratio of UV absorber to HALS is between about 1:1 to about 50:1, more preferably between about 7:1 to about 50:1, and most preferably, between about 30:1 to about 30:1 to about 30:1.

It is well known to one of ordinary skill in the art that the human visual system, which consists of rods that are sensitive to lightness and darkness (white and black, respectively), and cones that respond to color, can be simulated using mathematical models. All existing models derive values from a visible spectrum of a material that can be obtained from a color spectrometer (or colorimeter), that measures the intensity of reflected light (for opaque samples) in the region of the electromagnetic spectrum visible to humans (approximately 400 to 740 nm).

parameter and is represented as an angle ranging from 0° to 360°, where 0° = red, 90° = yellow. 100 is pure white, or completely reflective at all wavelengths, whereas an L* value of 0 is pure larkness or lightness, (black and white) component of a sample. For example, an L* value of plack, or absorbing all wavelengths of light. C*, however, is a measure of chroma (saturation) The CIBLCh and CIELAB systems are standard color systems well known in the art of compositions of the invention. The CIELCh scale separates the "color" of a sample into three CIELAB values which indicate both magnitude and direction of color difference. Therefore, sither the CIELCh or CIELAB systems can be used to measure the color of the polyurethane color and appearance to describe the effective "color" of an object. The differences in color between a reference and a test specimen can easily be expressed in terms of the CIELCh or parameters on a cylindrical polar coordinate system. In the CIELCh system, L* defines the and is a vector distance from the center (L* axis) of the color space. Hue (h*) is the third 180° = green, and 270° = blue.

It has been determined that, as an unpainted golf ball cover ages during normal usage due less yellow) of the unpainted cover and also inhibit or prevent C* increase over time, the C* rate o maximize the initial L* (towards white) value and inhibit or prevent its decrease towards black of increase, or preferably both, due to exposure to UV radiation, for example. It is also desirable wer time due to exposure to UV or other radiation having a similarly disadvantageous effect on rellow. Thus, for the purposes of this invention, it is desirable to minimize the initial C* value The hue tends to remain near 90° (i.e., yellow), and may drift slightly higher into the greenish o exposure to UV light, the L* values decrease (become darker) and the C* values increase. cllow or slightly lower into the reddish yellow. This is a relatively subtle and less visually raveling along a hue angle of 90°, a larger C* value, in this case, can be thought of as more xerceptible change than the increase in chroma, C*. Since the C* increase is essentially he appearance of golf balls.

Preferably, the polyurethane composition of the invention should have an initial C* value of less than about 5 and an L* value of greater than about 87, preferably, less than about 4 and an thout 86. The QUV is a weathering system that contains a UV lamp and is manufactured by Qcomposition of the invention should preferably have a C* value of less than about 20 and an \mathbb{L}^* value of greater than about 86, preferably less than about 15 and an L* value of greater than .* value of greater than about 87. After exposure to QUV for I hour, the polyurethane

ል

俸攤2002-159596

Panel of Cleveland, OH, and modified to secure golf balls for exposure to UV light as would be recognized by one of ordinary skill in the art. The QUV and UV lamp operate as described by ASTM-G53 (now ASTM-G154).

After exposure to QUV for 2 hours, the polyurethane composition of the invention should less than about 25 and an L* value of greater than about 83, preferably less than about 23 and an for 4 hours, the polyurethane composition of the invention should preferably have a C* value of preferably less than about 20 and an L* value of greater than about 85. After exposure to QUV preferably have a C^* value of less than about 25 and an L^* value of greater than about 85, L* value of greater than about 83.

preferably has a ΔL^* value of greater than about -7 and an ΔC^* value of less than about 26, more ΔC^* and ΔL^* , respectively, can also be measured as a function of time. After exposure to QUV for 1 hour, the polyurethane composition of the invention preferably has a ΔL^* value of greater The change in the C* and L* values of the polyurethane compositions of the invention, than about -4 and an ΔC^* value of less than about 22, more preferably less than about 15, and value of less than about 22, more preferably less than about 15, and most preferably, less than about 13. After exposure to QUV for 4 hours, the polyurethane composition of the invention composition of the invention preferably has a ΔL^* value of greater than about ${\cal A}$ and an ΔC^* most preferably less than about 12. After exposure to QUV for 2 hours, the polyurethane preferably less than about 20, and most preferably less than about 18.

cover layer, and an outer cover layer. The cover thickness should be at least about 0.02 inches. In one embodiment, the invention is a multilayer golf ball that includes a core, an inner more preferably from about 0.02 to about 0.08 inches. Most preferably, the thickness is from Preferably, the outer cover layer has a thickness of between about 0.02 and about 0.1 inches, about 0.03 to 0.05 inches.

polyurethane material. In particular, the material of the outer cover layer should have a material hardness, as measured by ASTM D2240-00, of less than about 80 Shore D, preferably less than about 70 Shore D, more preferably less than about 60 Shore D, and most preferably from about As discussed herein, the outer cover layer is preferably formed from a relatively soft 20 Shore C to about 55 Shore D.

material available to one of ordinary skill in the art, including the polyurethane composition of The inner cover layer of the present invention, when included, may be formed of any

Shore D, and most preferably about 60 Shore D to about 70 Shore D. The thickness of the inner material. Preferably, the material of the inner cover layer has a material hardness, as measured inches to about 0.08 inches, more preferably from about 0.02 inches to about 0.06 inches, and the present invention, but it is preferably formed from a hard, high flexural modulus, resilient by ASTM D2240-00, of about 20 to about 80 Shore D, more preferably about 40 to about 70 cover layer will typically be less than about 0.1 inches, but preferably ranges from about 0.01 most preferably from about 0.03 to about 0.04 inches.

(greater than about 60 Shore D), high flexural modulus (greater than about 55,000 psi) resilient materials. Preferably, the optional inner cover layers have a material hardness of at least about The optional inner cover layer may be formed from a wide variety of relatively hard 65 Shore D and more preferably, between about 65 to about 75 Shore D.

component includes E/X/Y copolymers where E is ethylene, X is a softening comonomer such as resins and blends thereof. These ionomers can be obtained by providing a cross metallic bond to about 20), weight percent of the polymer, and Y is acrylic or methacrylic acid present in about 5 cast about 16 to 20) weight percent of the polymer, wherein the acid moiety is neutralized about i to 90% (proferably at least about 40%, most preferably at least about 60%) by a eation such as acrylate, ethylene/acrylic acid/iso-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/n-butyl methacrylate, acrylate or methacrylate present in 0 to about 50 (preferably 0 to about 25, most preferably 0 to ethylene/methacrylic acid/methyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl methacrylate, and to 35 (preferably at least about 16, more preferably at least about 16 to 35, most preferably at butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/iso-butyl unsaturated mono- or di-carboxylic acids having 3 to 12 carbon atoms and esters thereof (the copolymers include ethylene/acrylic acid, ethylene/methacrylic acid, ethylene/acrylic acid/nithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, or aluminum, or a Among the preferred inner cover materials are hard, high flexural modulus ionomer polymer contains about 1 to 50% by weight of the unsaturated mono- or di-carboxylic acid and/or ester thereof). More particularly, such acid-containing ethylene copolymer ionomer ethylene/acrylic acid/n-butyl methacrylate. Preferred acid-containing ethylene copolymers polymers of mono-olefin with at least one member selected from the group consisting of combination of such cations, to form an ionomer. Exemplary acid-containing ethylene ethylene/acrylic acid/methyl methacrylate, ethylene/acrylic acid/methyl acrylate,

6

特関2002-159596

butyl acrylate, ethylene/(meth)acrylic acid/ethyl acrylate, and ethylene/(meth)acrylic acid/methyl ethylene/acrylic acid/methyl acrylate copolymers. The most preferred acid-containing ethylene copolymers are ethylene/methacrylic acid, ethylene/acrylic acid, ethylene/(meth)acrylic acid/nacrylate, cthylene/acrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl acrylate and acrylate copolymers. Such ionomer resins are commercially available, for example, from E.I. include ethytene/methacrylic acid, ethytenc/acrylic scid, ethytene/methacrylic acid/n-butyl DuPont de Nemours and Co. under the tradename SURLYN, and from Exxon under the tradename IOTEK. Some particularly suitable SURLYNS include SURLYN 8140 and SURL YN 8546, each of which has a methacrylic acid content of about 19%.

suitable inner cover materials include thermoplastic or thermoset polyurethanes, thermoplastic or dynamically vulcanized elastomer, a functionalized styrene-butadiene elastomer, a metallocene modulus, resilient material known to one of ordinary skill in the art that is compatible with the other materials of the golf ball may be employed as the inner cover layer. Examples of other Instead, the present invention contemplates that virtually any relatively hard, high flexural The materials for the inner cover layer, however, are not limited to ionomer resins. thermoset polyetheresters or polyetheramides, thermoplastic or thermoset polyester, a polymer, or blends thereof.

available from DuPont under the tradename HYTREL. Suitable thermoplastic polyetheramides polyamides, polyureus, epoxies, urethane ionomers, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, include materials which are available from Elf-Atochem under the tradename PEBAX. Other polysulfones, and thermoplastic and thermoset polyurethanes, and combinations thereof. Suitable thermoplastic polyetheresters include materials which are commercially suítable materials for the inner cover layer include polycarbonates, polyimides, nylons,

Thread with various material properties, dimensions, cross-sectional shapes, and methods of manufacturing the thread may be used for any wound layer present in the ball. The material polymers include polyether urea, such as LYCRA, polyester urea, polyester block copolymers, properties of the thread that can be varied include ultimate or maximum clongation and tensile poly(ethylene terephthalate), such as DACRON, poly(p-phenylene terephthalamide), such as modulus. For example, the thread may be formed from fiber, glass, carbon, or a variety of polymeric materials, including the polymer composition of the present invention. Suitable such as HYTREL, isotactic-poly(propylene), polyethylene, polyamide, polyketone,

≅

特開2002-159596

bout 60% of a blend of two synthetic cis-1,4 polyisoprene rubbers, and about less than 40% of a nd dodecanedicarboxylic acid, such as QUIANA, all of which are commercially available from hread types due to the difficulty in placing such threads under tension when being wound about EVLAR, poly(acrylonitrile), such as ORLON, copolymers of diaminodicyclobexylmethane JuPont. Other suitable thread materials include cis-polyisoprene rubber, preferably at least hreads are clastomeric, while graphite thread tends to be less preferred than other available atural rubber. It is preferred that the synthetic cis-1,4 polyisoprene rubbers have a cis-1,4 ontent of at least 90%, however, the cis-1,4 contents may vary for each rubber. Preferred

In a particularly preferred embodiment of the present invention, the core is a large, solid ore, having a compression of less than about 80. A large core, as used herein, is defined as laving a diameter of at least about 1.500 inches.

gent, a filler, and a co-crosslinking or initiator agent. The base rubber typically includes natural The materials for solid cores include compositions having a base rubber, a crosslinking east 40%. If desired, the polybutadiene can also be mixed with other elastomers known in the ir synthetic rubbers. A preferred base rubber is 1,4-polybutadiene having a cis- structure of at rt such as natural rubber, polyisoprene rubber and/or styrene-butadiene rubber in order to nodify the properties of the core.

imethacrylates, and monomethacrylates, or a mixture thereof, wherein the metal is, for example, The crosslinking agent preferably includes a metal salt of an unsaturated fatty acid such s a zinc salt or a magnesium salt of an unsaturated fatty acid having 3 to 8 carbon atoms, such is acrylic or methacrylic acid. Suitable cross linking agents include metal salt diacrylates, nagnesium, calcium, zinc, aluminum, sodium, lithium, or nickel, or a mixture thereof. The initiator agent can be any known polymerization initiator which decomposes during he cure cycle. Suitable initiators include peroxide compounds, such as dicumyl peroxide, 1,1il(t-butylperoxy) 3,3,5-trimethyl cyclohexane, a-a' bis (t-butylperoxy) diisopropylbenzene, 2,5imethyl-2,5 di((-butylperoxy) hexane, di-t-butyl peroxide, or mixtures thereof.

Zinc oxide may be used in combination with, or be replaced by, about 5 to 50 pph of calcium The core may include about 5 to 50 pph of ZnO in a diacrylate-peroxide core system. xide in a diacrylate-peroxide system to provide a suitable core composition.

Я

(61)

年期2002-159596

fillers described herein with respect to the cover or intermediate layers are also sultable for use in carbonate, regrind (recycled core material ground to 30 mesh particle) and the like. Any of the As used herein, the term "filler" in connection with the core includes any compound or typically includes materials such as zinc oxide, barium sulfate, silica, calcium carbonale, zinc composition that can be used to vary the density and other properties of the core. Fillers preparing such solid core formulations.

scaled and typically frozen to make the core a solid mass. The windings for either type of center filled center is typically a thin-walled sphere made from a thermoplastic or a thermoset material homogenous mass of a resilient material such as polybutadiene or a natural rubber. The liquidare typically provided by an elastic thread that is stretched and wound about the center and any In one embodiment of the present invention, the core includes a center which is liquidinto which a fiquid such as com syrup is injected by means of a needle. The sphere is then filled or solid, around which an elastic thread is wound. The solid center is typically a other intermediate layers to a desired thickness.

layer(s) or windings, together with the inner cover layer of the golf balls of the present invention, is about 1.51 inches to about 1.64 inches, preferably about 1.59 inches to about 1.63 inches, and The overall outer diameter of the core, including the center and any intermediate mantle most preferably from about 1.60 inches to about 1.62 inches.

inches to about 1.760 inches. The most preferred diameter is about 1.680 inches to about 1.740 The present multilayer golf ball can have an overall diameter of any size. Although the maximum diameter. Thus, the preferred diameter of the golf ball of the present invention is about 1.680 inches to about 1.800 inches. The more preferred diameter is from about 1.680 competition golf ball to at least 1.680 inches in diameter, there is no specification as to the United States Golf Association ("USGA") specifications require the minimum size of a

conventional process employed in the golf ball art. For example, the solid centers can be either invention can be produced through any means. The optional inner cover layer and any manile The core and inner cover of the golf balls of the present invention can be made by any injection or compression molded. Similarly, the wound centers employed in the present layer(s) can then subsequently be injection or compression molded about the core.

\$

he preferred thinness (preferably less than about 0.05 inches), however, it is difficult to form the The outer cover layer of the present invention may be formed by any process available to hose of ordinary skill in the art, such as by injection molding or compression molding. Due to naterials. These conventional ball molding processes are not capable of easily applying such compression molding techniques ordinarily employed in the golf ball art for applying cover outer cover layers of the ball of the present invention using conventional injection or hin outer cover layers over a solid spherical surface.

Accordingly, it has been found by the present invention that the use of a castable, reactive naterial, which is applied in a fluid form, makes it possible to obtain very thin outer cover layers on golf balls. Specifically, it has been found that castable, reactive liquids, which react to form a rethane elastomer material according to the invention, provide desirable, very thin, outer cover

spin coating, or flow coating methods which are well known in the art. An example of a suitable applied over the inner core using a variety of application techniques such as spraying, dipping, The castable, reactive liquid employed to form the urethane clastomer material can be coating technique is that which is disclosed in U.S. Palent No. 5,733,428, filed May 2, 1995, lisclosure of which is hereby incorporated herein in its entirety by express reference thereto. entitled "Method And Apparatus For Forming Polyurethane Cover On A Golf Ball", the

nto one half and closing the mold can be properly timed for accomplishing centering of the core polyurethane components in each of a pair of mold halves. It is important that the viscosity be neasured over time, so that the subsequent steps of filling each mold half, introducing the core The cover is preferably formed around the coated core by mixing and introducing the ange of the curing urethane mix for introducing cores into the mold halves is typically about cover halves fusion and improving overall uniformity and concentricity. A suitable viscosity 2,000 cP to about 30,000 cP, with the preferred range of about 8,000 cP to about 15,000 cP.

To start the cover formation, mixing of the prepolymer and curative can be accomplished, typically in motorized mixer including a mixing head, by feeding through lines metered amounts using pins moving into holes in each mold. After the reacting materials have resided in top mold of curative and prepolymer. Top preheated mold halves can be filled and placed in fixture units gelling reacting mixture. At a later time, a bottom mold half or a series of bottom mold halves halves for about 50 to about 80 seconds, a core can be lowered at a controlled speed into the

3

63

特別2002-159596

when diols and secondary amines are used as curing agents, the resulting elastomers can further having similar mixture amounts can be introduced into the cavity. In a preferred embodiment, be processed by injection molding.

also each disclose suitable molding techniques that may be utilized to apply the castable reactive however, that the methods of the invention are not limited to the use of the techniques described mated with other mold halves which, at an appropriate earlier time, have had a selected quantity liquids employed in the present invention. The disclosures of each these patents are also hereby Upon location of the coated core in the halves of the mold after gelling for about 50 to about 80 Similarly, U.S. Patent No. 5,006,297 to Brown et al. and U.S. Patent No. 5,334,673 to Wu both A ball cup can hold the ball core through reduced hose pressure or even partial vacuum. solidified cover half thereon, can then be removed from the centering fixture unit, inverted and of reacting polyurethate prepolymer and curing agent introduced therein to commence gelling. incorporated herein in their entirety by express reference thereto. It should be understood, seconds, the vacuum can be released to release the core. The mold halves, with core and

club components (i.e., shafts, hosels, and grips); golf club vibration damping devices; golf gloves Examples of golf equipment include, but are not limited to, golf clubs (i.e., putters, drivers, irons, and wedges) and club attachments, additions, or modifications, such as striking face inserts; golf shoes and associated components (i.e., soles, footbeds and spike socket spines, heel counters, toe 'puffs," uppers, midsoles, outsoles, liners, and plastic golf spikes); golf bags and their associated and portions thereof, such as glove liners, securing methods, patches, and reinforcements; golf In another embodiment of the present invention, golf equipment and/or components associated with and/or a part of golf equipment comprise the polyurethane composition. framework, support legs, and stands; and any portion of the above items

polyurethane composition, polyurethane(polyurea blend, or polyurea and polyurethane ionomer In one particular embodiment of the present invention, the cover comprises the compositions. The term "about," as used herein in connection with one or more numbers or numerical ranges, should be understood to refer to all such numbers, including all numbers in a range.

eaction product of a prepolymer including at least one polyisocyanate and at least one polyol, As used herein, the term "polyurethane composition" refers to a combination of the nd at least one curing agent, in addition to the color stabilizer component.

As used herein, the term "ATTI compression" is defined as the deflection of an object or naterial relative to the deflection of a calibrated spring, as measured with an Atti Compression eferring to the compression of a core, it is preferred to use a compressive load measurement. Jauge, that is commercially available from Atti Enginecring Corp. of Union City, NJ. ATTI compression is typically used to measure the compression of a golf ball. However, when

EXAMPLES

The following example is provided for illustrative purposes only and is not to be construed as limiting the scope of the invention in any manner. 3xample 1: Comparison of Conventional Polyurethane Golf Ball Covers Versus a Polyurethane Cover Produced According to the Invention.

olvenediamine and 3,5-dimethylthio-2,6-tolucnediamine curatives. The golf balls were prepared and 3,5-dimethylthio-2,6-toluenediamine curatives (Ethacure 300), and UV stabilizers TINUVIN oolytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), a mixture of 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamire 571 and TINUVIN 765. The second golf hall ("Formulation II") has a cover layer formed of a enter, a wound layer, and a polyurethane cover. The first golf ball (Formulation 1"), prepared present invention including a reaction product of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate ("MDI"), olyurethane composition including a reaction product of 4,4"-diphenylmethane diisocyanate according to the invention, has a cover layer formed of the polyurethane composition of the Two identically-constructed golf balls were prepared, each including a liquid-filled "MDI"), polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), a mixture of 3,5-dimethylthio-2,4according to the golf ball formation methods described in U.S. Patent Nos. 5,733,428 and 5,888,437, which are incorporated in their entirety herein by reference.

9

特開2002-159596

TABLE 1: Formulations

	Formulation I	Formulation II
MDI - PTMEG Prepálymer	1 eq.	l eq.
BTHACURE 300 ²	0.95 eq.	0.95 eq.
TINUVIN 571 ³	4.5 wt. %	ā
TINUVIN 765	0.1 wt.%	1
Color Dispersion ⁵	3.5 %	3.5 %

an MDI-based PTMEG prepolymer at 6.0% NCO, manufactured by Polyurehane Specialtics Corporation of

Lyndburst, NJ. 2 Isomers of 3,5-dimethylthio-2,4-tolvenedianine and 3,5-dimethylthio-2,6-toluenedianine curatives,

³ 2.(2H-Benzocriazol-2.yl) 4-mathyt-6-dodecylphenol. 4 bis (1.2.2,6.6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacue, bis-(1.2.2,6.6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacate. ³ A 57% pigment blend in polyether utol, manufactured by Harwick Chemical Manufacturing Corporation of Akron, OH.

various polyurethane covers were taken prior to exposure to UV radiation and at intervals of 1, 2, and 4 hours. One ball of each type was left unexposed to UV for use as a control. The QUV was initially set to the beginning of a UV-on cycle. The weatherometer was then set to cycle with the available goif balls having conventional polyurethane covers, Callaway Red, Callaway Blue, and The goif balls having covers formed of Formulations I and II, along with commercially and were exposed as described by ASTM-G53. Colorimeter measurements of the color of the the Maxfii Revolution, were exposed to UV light, as described below. Three samples of each ball type were placed under a UV light ("QUV") manufactured by Q-Panel of Cleveland, OH, observation and colorimeter measurement using a Macbeth 7000A Color-Eye, commercially following conditions: air temperature of 60°C with the UV-340a lamps on, controlled at an available from GretagMacbeth of New Windsor, NY. The large, 1-inch port was used in specular and UV-included mode. The average of two $D65/10^\circ$ illuminant measurements irradiance power of 1.00 W/m 2 /nm. The golf balls were removed, as noted above, for reported for each ball below in Table 2.

TABLE 2: C* and L* Measurements

	Initial	Initial Color	1-hr	1-hr QUV	2-hr	2-hr QUV	4-hr	4-hr QUV
Ball	ť	L*	‡ 0	, *1	*	* 1	t	*1
Formulation 1	3.8	91.7	14.3	14.3 87.9	16.2	87.8	21.2	85.9
Callaway® Red	7.7	91.3	31.9	7.7 91.3 31.9 81.7	40.5 77.9 35.3 74.8	6.77	35.3	74.8
Fоглиlation II	5.5	5.5 91.7		35.6 84.1	38.7	38.7 81.7 42.1	42.1	75.4
Maxfii® Revolution	10.7	92.4	38.1	10.7 92.4 38.1 83.5	34.1	85.1	42.4	79.5
Callaway [®] Bluc	5.3	5.3 93.1	40.3	80.0	40.3 80.0 33.1 79.7	79.7	37.2	74.5

highest measured L* values (final) after exposure to UV radiation. These results indicate that the conventional polyurethane caver compositions. The C* color differences, most responsible for present invention, Formulation I, has the lowest measured C* values (initial and final) and the maximize L* values (more white). Table I above clearly shows that the golf ball cover of the the "yellowing" and/or "browning" of the polyurethane compositions, are shown graphically color of the Formulation I polyurethane composition is "whiter" (less yellow/brown) than As discussed above, it is desirable to minimize C* values (less "yellowing") and

in Figure 1.

63

特購2002-159596

The difference between conventional polyurethane covers and the polyurethane cover of the present invention is presented in Table 3 below.

TABLE 3: Color Difference v. Formulation I

	Initial	Initial Color	1-hr	1-hr QUV	2-hr QUV	QUV	4-hr QUV	quv
Ball	, 2	* 1	∇C*	ΔL*	C* L* AC* AL* AC* AL*	ΔĽ*	ΔC* ΔL*	ΔL*
Callaway [®] Red	1.7	61.3	17.6	-6.2	7.7 91.3 17.6 -6.2 24.3 -9.9 14.1 -11.1	-9.9	14.1	-11.1
Formulation II	5.5	2.19	21.3	-3.8	5.5 91.7 21.3 -3.8 22.5 -6.1	-6.1	20.9	-10.5
Maxfii® Revolution	10.7	92.4	23.8	4.4	10.7 92.4 23.8 -4.4 17.9	-2.7	21.2	-6.4
Callaway [®] Blue	5.3	93.1	26.0	-7.9	5.3 93.1 26.0 -7.9 16.9	-8.1	-8.1 16.0 -11.4	-11.4

The data in Table 3 are the change in color, as measured at discrete time intervals, compared to stabilization provided by the UV absorber and light stabilizer used in Formulation I resulted in Also very important is the relative color when compared to the initial color of the ball. the golf ball cover of the invention. Table 3 above clearly demonstrates that the color surprising and unexpected improvement in color stabilization against UV light.

function of time. One skilled in the art would be aware that a polyurethane composition that had polyurethane composition that remains similar to the initial color, but one that also had excellent One of ordinary skill in the art would recognize that it is not only important to have a Another important and desirable aspect in addition to good initial color is color stability as a good initial color but quickly darkened and yellowed upon exposure to UV light would be demonstrate the improvement shown by the polyurethane cover of the present invention. initial color to begin with. The initial C* and L* values, shown in both Tables 2 and 3, undesirable.

color (low C* and high L*), but that it also surprisingly and unexpectedly exhibits color change Table 4 below shows that Formulation I of the invention not only has excellent initial at a slower rate than other commercially-available polyurethane-covered golf balls.

÷

TABLE 4: Change in Color v. Initial Color

•	Initial Color	Color	1-hr	1-hr QUV	2-hr	2-hr QUV	4-hr QUV	ληλ
Ball	* 2	:1	ΔC*	ΔC* ΔL*	ΔC*	ΔC* ΔL*	γC*	*T
Formulation I	3.8	3.8 91.7	10.5	-3.8	10.5 -3.8 12.4	-3.9	17.4	-5.8
Callaway [®] Red	7.7	91.3	91.3 24.2	9.6-	32.8	32.8 -13.4	27.6 -16.5	-16.5
Maxfli® Revolution	10.7	92.4	10.7 92.4 27.4	6,8,	23.4	23.4 -7.3	31.7	-12.9
Formulation II	5.5	90.3	30.1	30.1 -6.2	33.2	-8.6	36.6 -14.9	-14.9
Callaway® Blue	5.3	93.1	35.0	-13.1	27.8	5.3 93.1 35.0 -13.1 27.8 -13.4 31.9	31.9	-18.6

stabilizing package), and for three other commercially-available polyurethane-covered golf balls. graphically depicts the change in C^* color, ΔC^* , measured at three time intervals, for Formulation I (the present invention), Formulation II (containing no color Figure 2

9

特開2002-159596

A third cover formulation was made and comprises PMS 1088 (MDI/PTMEG 2000 based prepolymer) cured with ETHACURE 300 + 3.5% HCC-19584 (white dispersion) + 6.0% GIvsorb UV-1(UV absorber)+0.1% Timuvin 765(HALS) ("Formulation 3").

The QUV was performed per ASTM G 154-00a with the same conditions, sample holders was excluded. The ASTM E 313-73 (D 1925) Yellow Index is reported below. The L*, a*, b*, inch diameter port was used. UV light was included as above, however the specular component and sample preparation as above. The color was measured as described above except that a 1/2would be aware that CIELAB is a different color system and does not contain the chromaticity and ΔE^* values reported below are from the CIELAB system. One of ordinary skill in the art component is separated into + b^* and $-b^*$ (yellow and blue, respectively) and $+a^*$ and $-a^*$ (red (C*) and hue (H*) values present in the CIELCh system. In the CIELAB system, the color and green, respectively).

The various CIELAB color system values were measured for a variety of golf balls and are presented in Table 5 below.

TABLE 5: Initial Color Values

Nation 3 Y L* a* a*		Initial	5.9 9.8 9.8 9.8 9.8 5.9 2.2		L* 90.0 90.3 92.0 90.2 90.2 95.3	Y ₁ 1.9 3.9 25.5 18.6 12.5	Formulation 3 Formulation 1 Maxfii Revolution Callaway Red Callaway Blue Formulation 2
------------------------------	--	---------	---	--	----------------------------------	--	--

ΔE* is the total color change

 $\Delta E^* =$ the square root of : $\Delta L^{*2} + \Delta s^{*2} + \Delta b^{*2}$

The CIBLAB color system values were then measured at different time intervals and compared to their original values. These data are presented below in Table 6.

TABLE 6: Color Values Change as a Function of Time

			No N					- Irouv				•	4-00		
	άY	٧٢.	AR.	. Q.D	.9V	¥Ψ	-70	.19	79.	484	λÞ	, }	.ev	,qp	4E.
man 3	24.3	-33	£' ·	14.2	14.6	32.0	5'b-	7'1∙	9'81	261	611	5'9-	2.0	23.8	24.6
l u, pu	24.8	-3.5	-0.6	14.2	14.7	1	9 7	.Q.	17.9	18.5	37,9	-6.3	6.8	7/12	22.3
ni Julion	\$1.9	5.6-	6'9	Э.Я	36.1	98.0	EZI-	9'£	8'91	99.0	C \$9	+12,4	1.4	F'05	44.6
Way	45.9	1.01-	23	26.9	8'87	213	611-	9'9	12.1	34.9	\$7.8	-15.8	8.5	F62	34.4
мау	49.3	2'01-	2.2	39.0	6°1£	C 09	13.8	25	30.5	33.9	40.4	677	61	РK	37.0
all'n 2	69.3	-13.4	4.8	38.4	6.04	1'64	7 <i>L</i> I	5.8	41.5	639	6'58	-21.1	F.II	42.9	40.1

The invention described and claimed herein is not to be limited in scope by the specific embodiments herein disclosed, since these embodiments are intended solely as illustrations of shown and described herein will become apparent to those of ordinary skill in the art from the several aspects of the invention. Any equivalent embodiments are intended to be within the scope of this invention. Indeed, various modifications of the invention in addition to those foregoing description. Such modifications are also intended to fall within the scope of the appended claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 graphically shows the C* color differences, most responsible for the "yellowing" and/or "browning" of the polyurethane compositions.

three time intervals, for Formulation I (the present invention), Formulation II Figure 2 graphically depicts the change in C* color, Δ C*, measured at (containing no color stabilizing package), and for three other commerciallyavailable polyurethane-covered golf balls.

5

Ê

特爾2002-159596

THE CLAIMS

What is claimed is:

- A golf ball comprising a center, a cover, and, optionally, at least one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is formed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising:
- at least one polyol;
- at least one polyisocyanate;
- at least one curing agent; and
- at least one color stabilizer;

wherein the color stabilizer is present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

- The golf ball of claim 1, wherein the cover has at least one of a material hardness of less than about 80 Shore D, a flexural modulus of less than about 100,000 psi, a dimple coverage of greater than about 60% and an ATTI compression of less than about 120. Ŋ
- The golf ball of claim 1, wherein the cover has at least one of a material hardness of less than about 70 Shore D, a flexural modulus of less than about 75,000 psi, a dimple coverage of greater than about 65% and an ATTI compression of less than about 100. m
- The golf ball of claim 1, wherein the cover has at least one of a material hardness of less than about 60 Shore D, a flexural modulus of less than about 60,000 psi, a dimple coverage of greater than about 70% and an ATTI compression of less than about 90. 4,
- radical scavengers, hindered amine light stabilizers, thernal stabilizers, antioxidants, quenchers, The golf bail of claim 1, wherein the color stabilizer comprises UV absorbers, hydroperoxide decomposers, fillers, and combinations thereof.

- The golf ball of claim 5, wherein the color stabilizer comprises a UV absorber, ight stabilizer, or a combination thereof.
- innamates/propenoates, aromatic propanediones, benzimidazoles, cycloaliphatic ketones, The golf ball of claim 6, wherein the UV absorber comprises triazines, enzoxazinones, benzotriazoles, benzophenones, benzoates, formamidines, ormanilides, cyanoacrylates, benzopyranones, and mixtures thereof.
- The golf ball of claim 6, wherein the UV absorber is present in an amount etween about 0.1 weight percent and about 6.0 weight percent. só
- The golf ball of claim 8, wherein the UV absorber is present in an amount etween about 1.0 weight % to about 5.0 weight %.
- The golf ball of claim 9, wherein the UV absorber is present in an amount etween about 3.0 weight % and about 5.0 weight %. <u>ö</u>
- natonate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; compounds containing at least one of 2,2,5,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis (1-octyloxy-2,2,6,6,tetramethyl-4-piperidinyl) The golf ball of claim 6, wherein the light stabilizer comprises bis-(substituted) ormanide}; dimethyl succinate polymer with 4-bydroxy-2,2,6,6-tetra-methyl-1-piperidine ebacate; n-butyl-(3,5-di-r-butyl-4-hydroxyberzyl) bis-(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidinyl) 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-pyrrolidin-2,5-dione; poly-methylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6tramethyl) piperidinyl] siloxane; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bisthanol; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacate; hindered antine; 3-dodecyl-1eteropolycycliodione; N,N'-1,6-hexanediylbis (N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)he following structure: Ξ

nd mixtures thereof.

4

Ê

特別2002-159596

- The golf ball of claim 11, wherein the light stabilizer is present in an amount between about 0,01 weight % and about 3 weight %. 7
- The golf ball of claim 12, wherein the light stabilizer is present in an amount between about 0.05 weight % and about 2 weight %. ij
- The golf ball of claim 13, wherein the light stabilizer is present in an amount between about 0.1 weight % and about 1.0 weight %.
- diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,4- diisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane; methył cyclohexylene diisocyanate; isocyanurate of tetracene diisocyanate; napthalene diisocyanate; anthracene diisocyanate; and mixtures thereof. p-phenylene diisocyanate; toluene diisocyanate; 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate; diisocyanate; 1,6-hexamethylene-diisocyanate; dodecane-1,12-diisocyanate; cyclobutane-1,3methyl cyclohexylene diisocyanate; isocyanurate of 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane diisocyanate; diphenylmethane diisocyanate; polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; carbodiimidemodified liquid 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate; disocyanate; p-tetramethylxylene diisocyanate; m-tetramethylxylene diisocyanate; ethylene isophoronediisocyanate; hexamethylene diisocyanate; naphthalene diisocyanate; xylene diisocyanate; propylene-1,2- diisocyanate; tetramethylene-1,4-diisocyanate; cyclohexyl The golf ball of claim 1, wherein the polyisocyanate comprises 4,4'-<u>∽</u>
- The golf ball of claim 1, wherein the curing agent comprises a polyamine or a <u>7</u>
- The golf hall of claim 1, wherein the curing agent comprises at least one aromatic 7 polyamine
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has an initial C* value of less than about 5 and an L* value of greater than about 87.

€

特別2002→159596

- The golf ball of claim 18, wherein the polyurethane composition has an initial C* . Lue of less than about 4 and an L^* value of greater than about 87. 19
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a \mathbb{C}^* value of ss than about 20 and an L^st value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 hour. 20.
- The golf ball of elaim 20, wherein the polyurethane composition has a C* value Tess than about 15 and an L^{\star} value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 7

Ĕ

- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a C* value of ss than about 25 and an L* value of greater than about 85 after exposure to UV light for 2 22
- The golf ball of claim 22, wherein the polyurethane composition has a C* value fless than about 20 and an L* value of greater than about 85 after exposure to UV light for 2 33 ours.
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a C* value of ,ss than about 25 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 4, OLITS.
- The golf ball of claim 24, wherein the polyurethane composition has a C* value fless than about 23 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 $\,$ 23 ours.
- if greater than about -4 and an AC* value of less than about 22.0 after exposure to UV light for The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a ΔL^{\star} value bout I hour. 2,0
- The golf ball of claim 26, wherein AC* is less than about 15. 27.

4

(3)

特別2002-159596

- The golf ball of claim 27, wherein ΔC^* is less than about 12. 85
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a ΔL^* value of greater than about 4 and an AC* value of less than about 22 after exposure to UV light for about 2 hours 8
- The golf ball of claim 29, wherein ΔC^* is less than about 15. 8
- The golf ball of claim 30, wherein ∆C* is less than about 13. 3.
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a ΔL^* value of greater than about -7 and an ΔC^* value of less than about 26 after exposure to UV light for about 4 hours. 35
- The golf ball of claim 32, wherein AC* is less than about 18.
- The golf ball of claim 1, wherein the cover comprises at least an inner cover layer and an outer cover layer comprising the polyurethane composition that is disposed about the inner cover layer. 꽃
- The golf ball of claim 1, wherein the cover is at least about 0.02 inches thick, the cover has a material hardness of less than about 80 Shore \mathbf{D} , or both.
- The golf ball of claim 1, wherein a paint layer that is substantially free of UV absorber and light stabilizer is disposed about the cover.
- The golf ball of claim 1, wherein the at least one UV absorber and the at least one light stabilizer have a ratio of about 1:1 to about 100:1.

URETHANE ELASTOMERS WITH IMPROVED COLOR STABILITY

ABSTRACT

A golf ball including a center, a cover, and, aptionally, at least one intermediate yer disposed between the center and the cover, wherein the cover is formed from a olyurethane composition, or a reaction product thereof, including at least one polyol; at least to polyisocyanate; at least one curing agent; and at least one color stabilizer; wherein the color abilizer is present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure. UV light over a timeframe of 1 hour.

€

特開2002—159596 (P2002-159596A) (11)特許出願公開番号

(43)公腸日 平成14年6月4日(2002.8.4)

デーマコー・(物物)	41002		最終買い続く
本	그ㄸ	Ø	(全 80 頁)
	8	Z <u>1</u> 00.	'00 外国新出數
	37/00	37/12	0.5/
FI	A63B		C08K 5/C 糖浓填の数20 OL
			掩
			推在提 头
機制記令			
	37/00	37/12 45/00	2/00
ġ	EG EG	T	8 K

390023583 アクシュネット カンバリー	ACUSHNET COMPANY アメリカ合衆国 マサチューセッツ州	02719 フェアヘイヴン プリッジ スト リート 333 デイヴィッド エイ・バレベット	アメリカ合衆国 マサチューセッツ紙(2018 ポストン イースト スプリングフィールド ストリート 名	
(71) 出職人 390023583 アクシュネ		(72)発明者		(74)代理人
特群 2001—345375(P2001—345375)	平成13年10月 5 日 (2001, 10.5)	た格主機 40 / 23 8 1 2 3 形 平 平成12年10月 6 日 (2000. 10.6) た格主教団 米国(US)	09/861909 年成13年5月21日(2001.5.21) 米国(US)	
金	田田	先権主職番号 8:日 先権主張国	先指主張春号 光日 光福士幾国	

色安定性が収息されたウレタンエラストマー 昭明の名称]

色安定性が改良されたウレダンエラストマー 5 ゴルフボールを提供すること。 **科】 本発明は、センター、カバー、及び任意** ノターとカバーの間に配置された少なくとも一つ 冒を含むゴルフボールに関する。故カバーは、少 - ト・少なくとも一つの硬化剤;及び少なくとも もーンのポリオール;少なくとも一つのポリイン **当安定剤を含むポリウレタン組成物、又はその反**

Dタイムフレームにわたって UV 光を照射した場 一つの態様において、カバーは、約80より小 ョアD硬度、約689. 54Pa (100, 000p り小さい曲げモジュラス、約60%より大きいデ **技物から形成されており、ここで、該色安定剤が レカバレッジ及び約120より小さいATT1圧** 2.2より小さいΔC*を生じるのに十分な量で存

参照のだっひつかいのの。他に対する例を1のC。者



14.1

朝林河口部へ

"3 智能出表

[条許請求の衛囲]

ーとカバーの間に配置された少なくとも一つの中間層を のタイムフレームにわたってUV光を照射した場合に約 ウレタン組成物、又はその反応性生成物から形成されて おり・少なくともししのポリオーグ・少なくとも…しの **ポリムソシアナート;少なヘとも一つの頭化類;及び少** なくとも一つの色安定剤;ここで、駭色安定剤が1時間 【離水頃1】 センター、カバー、及び任意に、センタ 含むゴルフボールであって、骸カバーが以下を含むポリ 22より小さいAC*を生じるのに十分な量で存在す る、ゴルフボール。

97

曲げモジュラス、約60%より大きいディンブルカバレ ッジ及び約120より小さいATTI圧縮の少なくとも 度、約689.5MPa(100,000psi)より小さい [請求項2] 約80ショアD硬度より小さい材料硬 ---0をカバーが有する、請求項1に記載のゴルフボー

げモジュラス、約65%より大きいディンプルカバレッ 度、約517.1MPa(75,000psi)より小さい曲 ジ及び約90より小さいATT1圧縮の少なくとも一つ ジ及び約100より 小さいATTI圧縮の少なくとも一 度、約413.7MPa(60,000psi)より小さい曲 げモジュラス、約10%より大きいディンブルカバレッ つをカバーが有する、請水項1に記載のゴルフボール。 【離水頂3】 約70ショアD硬度より小さい材料硬 【請求項4】 約60ショアD硬度より小さい材料硬 をカバーが有する、請求項1に記載のゴルフボール。

20

朝、消光剤、ヒドロペルオキシド分解剤、充填剤、及び 剤、立体障害のあるアミン光安定剤、熱安定剤、抗酸化 これもの組み合わせを含む、請求項1に記載のゴルンボ 色安定剤がUV吸収剤、ラジカル補足

30

色安定剤がひV吸収剤、光安定剤、又は これらの組み合わせを含む、請求項5に記載のゴルフボ [請來項 6]

【酵水項7】 UV吸収剤がトリアジン、ペンプキサジ ノン、ベンントリアゾール、ベンブフェノン、ベンブエ ゾピラノン、及びこれらの混合物を含む、請求項6に記 ト、芳香族プロパンジオン、ペンダイミダゾール、脂類 式ケトン、ホルムアニリド、シアノアクリレート、ベン **しゃ、ボルカアミジン、シンナメート/プロペンHー** 核のゴルレボート。

90

[請求項8] UV吸収剤が約0.1質量%~約6.0 質量%の量で存在する、請求項6に配載のゴルフボー

[請求項9] UV吸収剤が約1.0質量%~約5.0 質量%の量で存在する、請求項Bに記載のゴルフボー

0質量%の最で存在する、請求項9に記載のゴルフボー [請求項10] UV吸収剤が約3.0質量%~約5.

キシレンジイソシアナート; mーテトラメチルキシレン

20

特開2002-159596

ତ

[請水項11] 光安定剤が、ビスー(置換)ヘテロ多 {N-(2, 2, 8, 6ーテトラメチルー4ーピペリジ 康状ジオン;N,N'−1,6-<キサンジイルビス ニル)ーホルムアミド」: 4ーヒドロキシー2, 2,

8, 6ーケトラーメチルー1ーどペリジンエタノールを

ジニル] シロキサン;ビスナ (1, 2, 2, 6, 6ーペ (2, 2, 6, 6 →テトラメチルー4ーピペリジニル)ー ロキシベンジル)ピスー(1,2,2,6ーペンタメチル ーオキシー [4(2, 2, 6, 6ーテトラメチル)ピペリ ンタメチルー4ーピペリジニル) ーセバセート;ピスー パセート;立体障害のあるアミン;3ードデシル-1-ロリジンー2, 5ージオン;ポリーメチルプロピルー3 2, 2, 8, 8 ... ペンタメチルー4ーピペリジニル)セ (2, 2, 6, 6ーテトラメチル・4ーピペリジルービ ト:n ープチルー(3, 5ージーtープチルー4ーヒド 6 ーテトラメチルー4ーピペリジニル)セバセート;少 しましごくリシニル)シロネート; ピメー(2, 2, 6, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)セバセー 有するジメチルスクシネートポリレー; ビスー(1, セスセート・ピスー(1ーオクヤルオキシー2, 2, なくとも一つの以下の構造を含む化合物:

及びこれらの混合物を含む、請求項6に記載のゴルフボ

光安定剤が約0.01質量%~約3質 量%の量で存在する、請求項11に記載のゴルフボー [請求項12]

【請求項13】 光安定剤が約0.05質量%~約2質 量%の量で存在する、請求項12に記載のゴルフボー 【辦求項14】 光安定剤が約0、1質量%~約1、0 質量%の量で存在する、請求項13に記載のゴルフボー

ナート;キシレンジイソシアナート;ローテトラメチル シアナート: 3, 3'ージメチルー4, 4'ービフェニレ ンジインシアナート・インギロンジインシアナート・ヘ キサメチレンジインシアナート・ナフタレンジイソシア ジフェニルメタンジインシアナート;カルボジイミドー ト・ローフェニフンジインシアナート・トルゴンジイン 【請求項15】 ポリイソシアナートが、4, 4'ージ ト;4,4'ージシクロヘキシルメタンジインシアナー フェニルメタンジインシアナート:ポリマー4, 4'〜 愛性液状4,4′ ージフェニルメタンジインシアナー

-2-

コヘキシシンジイソシアナート:メチルシクロヘ ンアナート・ドチワンジインシアナート・プログ - ジイソシアナート・シクロヘキシケジイソシア ソー1, 12ージイソシアナート;シケロブタン 3ージインシアナート;シクロヘキサンー1,3 ソシアナート;シクロヘキサンー1, 4ージイン ート:1-イソシアナート-3,3,5-トリメ 5ーイソシアナートメチルシクロヘキサン;メチ :1,6-ヘキサメチレンージインシアナート; ソシアメシート:チトラセンジインシアナート; **-トリメチルー1. 6 - < キサンジインシゲナー** 1, 2ージイソシアナート; テトラメチレンー /ジイソシアナートのイソシアヌレート; 2,

硬化剤がポリアミン又はポリオールを **非水原115記載のゴペンボール。** ¥16]

及びこれらの混合物を含む、簡求項1に記載の

フンジインシアナート・アントルセンジインシン

頁18】 ポリウレタン組成物が約5より小さい 値及び約87より大きいし、値を有する、欝水項 頁17】 硬化剤が少なくとも―つの芳香族ポリ と合む、請求項1に記載のゴルフボール。 気のゴルンボール。

29

頁19 ポリウレタン組成物が約4より小さい 値及び約87より大きいし*値を有する、請水項 **記載のゴルンボール。**

頁20] 1時間UV光に曝した後でポリウレタ 9が約20より小さいC*値及び約B6より大き を有する、請求項 1に記載のゴルフボール。

頁21】 1時間UV光に曝した後でポリウレタ 頁22】 2時間UV光に帰した後でポリウレタ かが約15より小さいC*値及び約86より大き かが約25より小さいC*値及び約85より大き を有する、請求項20に記載のゴルフボール。

頁23】 2時間UV光に曝した後でポリウレタ [を有する、請求項1に記載のゴルフボール。

効が約20より小さいC*値及び約85より大き を有する、鯖水頃22に記載のゴルフボール。

頁24】 4時間UV光に喙した後でポリウレタ 頁25】 4時間UV光に曝した後でポリウレタ カが約25より小さいC*値及び約83より大き あが約23より小さいC*値及び約83より大き [を有する、請求項24に記載のゴルフボール。 |を有する、請求項1に記載のゴルフボール。

頁26 】 約1時間UV光に曝した後でポリウレ

乾物が約ー4より大きい△L*値及び約22.0

きいΔ C*値を有する、請求項1に配載のゴルフ

類27】 ΔC*が約15より小さい、酵水項2 気のゴハンボーケ。

20

13

[請求項28] AC*が約12より小さい、請求項2 7.に記載のゴルンボール。 【請求項29】 約2時関UV光に曝した後でポリウレ タン組成物が約―4より大きいAL*値及び約22より 小さいΔC*値を有する、請求項1に記載のゴルフボー

[請求項30] AC*が約15より小さい、請求項2 9に記載のゴルフボール。 [請求項31] ΔC*が約13より小さい、請求項3 0 下記載のゴルフボール。

2

[請求項32] 約4時間UV光に曝した後でポリウレ タン組成物が約−7より大きい△L*値及び約26より 小さいΔ C*値を有する、請求項1に記載のゴルフボー 【精水項33】 AC*が約18より小さい、請水項3 2六記載のゴケンボーグ。 【糖水項34】 少なくとも一つの内部カバー細と内部 カバー層の周りに配置さればリウレタン組成物を含む外 部カベー層を含む、請求項1に記載のゴルフボール。

【継求項35】 カバーの厚さが少なくとも約0.05 08cm (0.02/ソ쒸) かもやが、女人)が巻80ツ ョアD硬度より小さい材料硬度を有するか、又は両者で ある、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項36】 UV吸収剤及び光吸収剤を実質的に含 まない塗装層がカバーの周りに配置されている、請求項 1. に钙截のゴラレボーゲ。

とも一つの光安定剤が約1:1~約100:1の比率を 【請求項37】 少なくとも一つのUV吸収剤と少なく

【餅水項38】 少なくとも一つのDV吸収剤に少なく とも一つの光安定剤が約7:1~約70:1の比率を有 有する、請求項1に記載のゴルフボール。

30

とも一つの光安定剤が約30:1~約50:1の比率を 【請求項39】 少なくとも―しのNV吸収剤と少なく 育する、職求項38に記載のゴルフボール。

する、賭水頃37に記載のゴルフボール。

(請求項40) ポリイソシアナートがmーフェニレン ジイソシアナートを含む、請求項1に記載のゴルフボー

0.0質量%の量で存在する、請求項6に記載のゴルフ 【請求項41】 UV吸収剤が約0、1質量%~約1

0 質量%の量で存在する、請求項41に記載のゴルフボ 【請求項42】 UV吸収箱が約1、0質量%~約7.

0 質量%の量で存在する、酵水項42に記載のゴルフボ 【請求項43】 UV吸収潮が約3.0質量%~約7.

パーの間に配置された少なくとも一つの中間層を含むゴ [請求項44] センター、カパー、及びセンターとカ **ルレボールかめって、数カベーが、1時間のタイムフレ**

ームにわたってUV光に曝した場合に約2.2より小さい ウレタン組成物、又はその反応性生成物から形成されて のUV吸収和及び少なくとも一つの光安定剤を含むポリ ▲ ○* を生じるのに十分な量で存在する少なくとも一つ

少なくとも一つのジインシアナート及び少なくとも一つ **パーの間に配置された少なくとも一つの中側層を含むゴ** ルフボールであって、骸カパーが以下を含むポリウレタ ン組成物、又はその反応性生成物から形成されており: 【請求項45】 センター、カバー、及びセンターとカ のポリオールを含むプレポリマー

利及び光安定剤が1時間のタイムフレームにわたってび 硬化剤;少なくとも一つのUV吸収剤;及び少なくとも V 光を照射した場合に約22より小さいΔC*を生じる のに十分な量で存在する、ゴルフボール。

ナート:キシレンジインシアナート;ローテトラメチル キシレンジインシアナート:日ーテトラメチルキシレン ジインシアナート・1 イチワンジインシアナート・プロピ 1, 4ージイソシアナート;シクロヘキシルジイソシア ナート:1, 6ーヘキサメチレンージインシアナート: ト:ローレェニアンジインシアナート:トラエンジイン シアナート;3,3'ージメチルー4,4'ーピフェニレ ンジインシアナート:インホロンジインシアナート;へ キサメチレンジインシアナート;ナフタレンジインシア シレェニケメタンジネンシアナート : カルボジイミドー 【精束項46】 ポリインシアナートが、4, 4' ージ レドニルメタンジインシアナート・ポリシー4,4'ー ト・4, 4'」ジンクロヘキシルメタンジインシアナー レソー1, 2ージインシアナート; デトラメチレント 変性液状4、4′ージフェニルメタンジインシアナー

ージインシアナート;シクロヘキサンー1, 4ージイン ドヂカンー1, 12ージイソシアナート;シクロブタン -1.3-ジイソシアナート:シクロヘキサン-1.3 シアナート:1-イソシアナート-3,3,5-トリメ **レエバレンジインシアナート・メチルシクロヘキシレン** ト;テトラセンジインシアナート;ナフタレンジイソシ アナート・アントラセンジイソシアナート,及びこれら **ゲバーローインシンナートメチバシクロくキサン・ロー** シインシアナート・メチケシクロくキシフンジインシア ナートのインシアヌシート:2,4,4ートリメチルー 1, 6ーヘキサンジイソシアナートのイソシアヌレー の混合物を含む、請求項43に配載のゴルフポール。

9

少なくと もーしのジインシアナート及び少なくと もーし 少なくとも一つのポリアミンを含む硬化剤;少なくとも 「請求項47】 以下を含むゴルフ用品形成用組成物: **一しのDV吸収剤;及び少なへとも一しの光安活剤;こ** のポリオールを含むプレポリャーの反応生成物

梅陽2002-159596

€

に約22より小さいΔC*を生じるのに十分な量で存在

解を阻止又は防止する方法:ゴルフボールコアを用意す 【講求項48】 以下の工程を含むゴルフボールの色分 る工程;コアの周りにカバーを形成する工程。

なくとも一つのポリインシアナート、少なくとも一つの 硬化剤、及び1時間のタイムフレームにわたってUV先 いいか、桜ガバーは、少なヘとも一心のポリギール、少 を照射した場合に約22より小さいΔC*を生じるのに 十分な量で存在する色安定剤を含むポリウレタン組成 物、又はその反応性生成物から形成される。 2

【静水頃49】 以下の工程を含むゴルフボールの色安 定性を試験する方法:安定化したポリウレタン組成物か **ら製造した最外層のカバーを有するゴルフボールを用意** 程;及び最外層カパーのC*値及びL*値を測定する工 する工程:少なくとも 1 時間UV光に最外層を曝す工

【発明の詳細な説明】

[0001]

2

ル、及び一つの態様においてポリウレタン組成物から製 造したゴルフボールカベーに関する。本発明のポリウレ タン組成物は、プレポリマー、硬化剤及び色安定性を改 [発明の属する技術分野] 本発明は一般に、ゴルフボー 良するためのUV安定剤パッケージを含む。

【従来の技術】ゴルフボールは中実構造であれ糸巻き構

ア"及び"二重カバー"ゴルフボールとして知られてい は多くの場合、張力を与えた蝉性巻き糸から製造するこ とができ、これは糸巻きボールと呼ばれる。これらの異 は、典型的な単層コア及び単一カバー層構造を変更して カバーとコアの間に配置した少なへとも一つのタンデル 層を有するボールを提供することによって、常用の中実 ボールの特性を変化させることが知られている。コアは 中実であっても前体を充填させていてもよく、単一層又 は一又は複数の層から製造することができる。コアに加 えてカバーは、一又は複数の層から製造することもでき る。これらの多層コア及びカバーはそれぞれ、"二重コ ることがある。さらに、多くのゴルフボールは一又は微 数の中間層を含み、これは中実構造であってもよく、又 なる型の構造から得られるプレー中の特性の相違は非常 例えば"感覚"及び圧縮を、一又は複数のこれらの中間 に重要になる可能性がある。多層ボールのプレー特性、 層及び/又はカバー層の特性を変化させることによっ **造であれ、一般にコアとカバーを含む。本技術分野で**

供する。パラタは天然又は合成のトランスーポリイソプ 料、例えばパラタ又はポリウレタンを有するボールを堪 料、例えばアイオノマー樹脂、又はより柔軟なカバー村 【0003】製造業者は通常、耐久性のあるカバー材 て、要求に合わせることができる。

レンゴムであり、これは柔らかいために技術の高いゴル

8

時間のタイムフレームにわたってUV光を照射した場合

こで、該少なくとも一つのDV吸収剤及び光安定剤が1

14-

を有する多層ボール、二重コア層を有する多層ボ る。ポリウレタンは広範囲の用途で使用されてお 及び/又はカバーとコアの間に配置したマンテル するボールを製造するのに使用する層の性質変化 教質フォームが含まれる。 ポリウレタンをポリウ リオールとジイソシアナートとの反応によって製 た製品である。前もって使用される硬化剤は典型 ジアミン又はグリコールである。硬化剤とポリウ 04】糸巻きボール、常用の中裏ボール、二重カ 曽剤、封止剤、被羅剤、繊維、射出成形コンポー 熟可塑性部品、エラストマー、及び硬質フォー プレポリマーと硬化剤の反応生成物によった製造 プレポリマーとの間の反応を促進するために触媒 米国特許第3, 147, 324号はポリウレタ **ーを有するゴルフボールを製造する方法を目的と** ことを目的とする多数の特許が発行されている。 とができる。ポリウンタンプレポリャーは一般 することがある。

おり、特にポリウレタンプレポリャー及び反応が 国特許第4, 123, 061号は、ポリエーテル 剤、例えば三盲能性ポリオール、四百能性ポリオ 334,673号は、市場で入手可能な二種類 ウレタン、すなわち熱硬化性及び熱可塑性ポリウ をゴルフボールカバーの製造に使用することを関 05】1960年ころから、各社はポリウレタン **ら製造したゴルフボールを教示している。米国特** フボールカバー材料としての有用性を研究してき 又は急遽反応性ジアミンのポリウレタンプレポリ

リャー及び一つ又は二つのポリオール又は急進反応性ジ アミン硬化剤を使用する三成分系を開示している。この 物から製造した、熱硬化性ポリウレタンでカバーしたゴ 磨いアミン硬化剤及び/又は二官能性グリコールの組成 **ルフボールを開示している。さらに、米国特幹第3,9** 89,568号は、一つ又は二つのポリウレタンプレポ 条のために選択する反応剤は、二以上の競合反応におい て異なる反応速度を有している必要がある。

削、例えばも一ブチルークロリドを添加することによっ ゴルフボールカパーの組成物を開示しており、これはジ の使用方法を開示している。さらに、本特許はウレタン アイオノマーを含むカバー及び/又はコアを有するゴル フボールに関する。単性及び初遊の改良は、アルキル化 オン性相互反応を誘導してカチオン型のアイオノマーを レンドを含み、該硬化剤は反応が遅いジアミン及び急速 反応性ジアミンのブレンドを含む。"感覚"、ブレー特 [0006] 米国特許第5, 692, 974号は、ゴル レボールカバー組成物におけるカチオン性アイオノマー て達成され、核アルキル化剤はポリウレタンにおけるイ インシアナート/ギリギート/ファリャーと硬化剤のブ **着がぶつかる一つの問題は、これらのエラストマーが** 生成する。国際特許出願WO 98/37929号は、 性及び耐久性が改良されたことが示されている。

し、これが分解工程を再度開始させる。 UV吸収剤はポ リマーが禁外線を吸収するのに"対抗して"光分解から 【0007】多へのポリウァタン組成物にらいた製造業 反応する傾向である。この分解過程の結果望ましくない 自動酸化は熱(熱酸化分解)、高エネルギー照射(光分 外線("UV") 照射による光分解が、これらの自動機 始まる。これらの遊儺ラジカルは酸紫と急速に反応して ジカルがポリマー鎖とさらに反応してヒドロペルオキツ ドの形成に至る。さらに熱又は光に曝されると、ヒドロ キシベルオキシドが分解してより多くのラジカルを生成 "自動酸化"といわれる分解過程において分子状酸素と 解)、機械的応力、触媒の残瘡、又は他の不純物との反 **応によって開始される可能性がある。しかしながち、紫** 熱酸化及び光分解の過程は遊離ラジカルの形成によって ペルオキシサジカルを形成する。 しれちのペルオキシテ 保護する。理想的なUV吸収剤は光安定性が非常によく なご290m~400mのNV信囲にむだったばへ、窓 変化、例えば製品の脱色及び物理特性の養失が生じる。 化メカニズムのうちで最も損害が大きいと考えられる。

30

やり方で分解過程を中断させる。抗酸化剤の主要な分類 別、例えば立体障害のあるフェノールはペルオキシラジ 【0008】一方抗酸化剤は、その構造に従って異なる は1次抗酸化剤及び2次抗酸化剤である。1次抗酸化 力に吸収する必要がある。

する。2次抗酸化剤、例えばアリールアミンは立体障害

のあるフェノールより酸素が中心にあるテジカルに対し

20

カル(ROO・)と急速に反応して分解サイクルを破壊

性生成物を生じ、ヒドロキシペルオキシド分解剤と呼ば れる場合が多い。熟酸化分解及び光分解の両者により生 フボールのカバーにウレタン組成物を使用する場合に望 てさらに反応性である。2次抗酸化剤はヒドロキンペル オキシド(ROOH)と反応して非ヲジカル性、非反応 じる色の不安定性は、典型的にはポリウレタン層の"黄 色化"又は"褐色化"を起こし、これは適常は白いゴル ましくない性質である。

ヒドロキシペルオキシド分解剤を含む。多官能性抗酸化 られている。キタオ (Kitach) 他の米国特許第5,15 **塗装外部層を有するゴルフボールを開示しており、この** て約0、1~20部の量で存在する。光安定剤の量比は こと、これのの一方又は両方がポリウレタンかの製造し シラジカルと急速に反応することができる立体障害のあ 1次及び2次抗酸化剤の作用を併せ持ち、これらはHA 6,405号は、コア、アイオノマーカパー、及び透明 カバー及び外部層はそれぞれ光安定剤及びリV吸収剤を で、また透明な塗装中に塗装開形物100質量部に対し カバー中で15/25~25/15の範囲であり、歳明 【0009】製造業者は、1改抗酸化剤を使用すると遊 雑ラジカル種及びヒドロキツペルオキシドの形成を柏制 するのに役立つこと、及びUV吸収剤及び立体障害のあ るアミン光安定剤("HALS")を使用するとUV光 が誘導する酸化からポリウレタンを保護するのに役立つ たコンポーネントが望ましくない脱色を生じることを知 っている。抗酸化剤は、1次抗酸化剤、例えばペルオキ **るフェノール、2 次抗酸化剤、例えばヒドロキシペルオ** キシドと反応して非ラジカル、非反応性生成物を生じる る。これらの組成物の記載する種々の説明が以下に述べ 含んでいる。カバーの光安定剤及びUV啜収剤は、アイ 頼、例えば障害のあるアミン安定剤(" HAS")は、 LSと構造的に相互変換可能であることが知られてい オノマー樹脂100質量部に対して0.1~5部の量 な強抜中で75/25~5/95の範囲である。

2

度吸収しかつ可視光を放出する。ウー (情u) 他の米国特 した内部及び外部カベー層のカベーを形成したゴルフボ 許第5,692,974号は、カバー及びコアを有しか **いる。ポリウンタンゴルフボールカバーの単性及び初連** 組成物に添加することができる。マルコ(Maruko)他の 米国特許第5,823,890号は、コア上に圧縮成形 れは320mより長い波長のUV光を少なくともある程 は、アルキル化剤、例えばtーブチルクロリドを添加し **たポリウレタンにイオン性相互作用を誘導し、それによ** ってカチオン型アイオノマーを生成することによって改 94,291号は、蛍光性カバー及びUV光をブロック する見た月は透明なトップコートを有するゴルフボール を開示している。カバーは蛍光性材料を含んでおり、そ **のウワダンアイ オノターを含むゴルレボールを開示した** 良された。 UV安定剤、抗酸化剤及び光安定剤をカバー 【0010】 ケネディ (Kennedy) の米国特許第5, 4

梅閑2002→159596

9

Δ E を有する必要がある。ルツ (Lutz) 他の米国特許第 5,840,788号は、UV硬化性インクを使用する UV 光耐性で見た目に透明なウレタンゴルフボールトッ 5 0 mmより長い被長のUV光を少なくともある程度吸収 ジを含む。光安定剤パッケージは少なくとも一つのUV 光吸収剤及び、任意に少なくとも一つの光安定剤、例え プコート組成物を開示している。トップコートは、約3 し、可視光を放出する蛍光増白綿、及び安定剤パッケー **ールを開示している。内部及び外部カバー層はラブカラ** ースペース (Lab color space) において3までの色差 ばHALSを含む。

97

に直接曝さなくても、長期間にわたって分解が生じ、そ フボールカバーも脱色する可能性がある。 ゴルフボール の技術分野において長期間解決すべいとされてきたこの 樂題を解決するために、本出顧人は、長期間OV光に曝 した場合に改良された色安定性を示す、ゴルフボールカ く一に使用するのに適したポリウァケン組成物の所望の って有害なUV光にカバー材料を曝すこととなる傾向が 及び/又は"褐変"が生じることを、当業者は直ちに認 職すべきである。さらに、ポリウレタン組成物をUV光 の結果塗装層を通って脱色が生じる可能性があり、ゴル ルの作動に不都合な作用を起こすことなくゴルフボール カベーに使用したポリウレタン組成物の所望の長期出現 を適正に達成することは、製造業者にとって困難であっ た。多くのゴルンボールはカバー材料を被覆する少なく とも一つの"塗装"層を有しており、該塗装は透明な及 る。ゴルフクラブで反復して打つと、同時に長期にわた [発明が解決しようとする課題] 現在まで、ゴルフボー あること、その結果カバー材料に望ましくない"黄変" び/又は着色したトップコート材料であることができ 配合を探求した。 [0011]

り、ここで、少なくとも一つのポリオール;少なくとも 及び少なくとも一つの色安定剤を含むポリウレタン組成 在する。一つの態様において、カバーは、約80より小 さいショアD領度、約689.5mPa(100,000p 8i) より小さい曲げモジュラス、約60%より大きいデ ィンブルカバシッジ及び約120より小さいATTI圧 縮を有する、少なくとも一つの材料を有する。好ましい 態様において、カバーは、約70より小さいショアD硬 度、約517. 1MPa (75, 000psi) より小さい歯 バー、及び任意にセンターとカバーの間に配置した少な 1時間のタイムフレームでUV光に曝した場合に約22 【驟題を解決するための手段】本発明は、センター、カ **−しのポリインシアナート:少なヘカモーしの厳行趣:** 物又はその反応生成物からカバーを形成し;この場合、 より小さい△C*を生じるのに十分な量で色安定剤が存 くとも一つの中間層を合むゴルフボールを指向してお [0012] 6

-9

げモジュラス、約85%より大きいディンプルカバシッ

13]他の態様では、色安定剤はUV吸収剤、ラ 解促剤、立体障害のあるアミン光安定剤 ("光安 、 駅安定剤、抗酸化剤、消光剤、 に ドロキンペ ンド分解剤、充填剤、及びこれらを組み合わせた 含む。 好ましくは、色安定剤はUV吸収剤、光安 又はこれらを組み合わせたものを含む。

反剤はトリアジン、ベンメキサジノン、ベンゾトール、ベンゾフェノン、ベンゾエート、若香族プロバッンナメート、オルムアッンナメート、ボルムアン、ベンズイミダゾール、脂環式ケトン、ボルムド (オキサミドを含む)、ツアノアクリレート、ピラノン、及びこれらの高合物を含むことが好法さらに他の修嫌では、UV安定剤は約0.1質量%の量で存在する。好ましくは、U到は約1.0質量%~約7.0質量%の量で存在する。

14] 別の格様では、UV女だ着は約0、1質魔 B. の質慮%の葉で存在する。好主しくは、UV は約1. の質能%~約5. の質塵%、より好まし V安定剤は約3. の質塵%へ約5. の質慮%の配 する。ある極様では、光安定型はスー(履数) 多葉状ブオン: N. N. - I. 6 ーヘキサンジイ N. - (2, 2, 6, 6 ーテトラメチルー4・ビ ニル)ーホルムアミド : 4 ー にドロキシー2・ 6 ーテトラーメチルー1

するジメチルスクシネートボリマー・ピスー ・2, 6, 6ーペングメチルー4ーピペリジェ ・セート・立体酵音のあるアドン・3ードデシル (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジュリジンー2, 5ージオン・ボリーメチルプロピーオキシー [4(2, 2, 6, 6ーテトラメチル) ジェル]シロキサン・ピスー(1, 2, 2, 6, ングメチルー4ーピペリジニル)ーセパセート; (2, 2, 6, 6ーデトラメチルー4ーピペリジーンパンセート; たいたセート;ピスー(1ーオクチルー4ーピペリジーンパンセート; 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)

6

幹室2002-159596

6

~

ート;nーブチルー(3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ピスー(1, 2, 2, 6ーペンタメチルー4ーピペリジョル)やロネート;ピスー(2, 2, 6ーデトラメチルー4ーピペリジョル)セバセート;少なくとも一つの以下の構造を含む化合物:

及びこれらの混合物を含む。

クロヘキシルジイソシアナート;1, 6ーヘキサメチレ メレート: チトラセンジイソシアナート: ナフタレンジ [0015] 好ましくは、光安定剤は約0.01質量% 0.5質量%~約2質量%の量で、最も好ましくは光安定 **ージシクロ へキシケメ タンジインシアナート・ローフェ ロフンシインシアナート:ヨーレェוフンシインシレナ** ト;ナフタレンジインシアナート;キシレンジイソシア ナート:ローチトラメチルキシレンジインシアナート; ローテトラメチルキシレンジインシアナート ; エチレン ジイソシアナート;プロピレンー1,2ージイソシアナ ート:アトラメチレンー1, 4ージインシブナート;シ ソージインシアナート:ドデカンー1, 12ージインシ アナート;シクロブタシー1,3ージイソシアナート; シクロくキサンー 1, 3ージインシアナート・シクロく **キサソー1, 4ージムンシアナート・1ーインシアナー** トー3,3,5~トリメチルー5~イソシアナ~トメチ ナート; HDIのイソシアヌレート: 2, 4, 4ートリ メチルー1,6ーヘキサンジインシアナートのイソシア イソシアナート:アントラセンジイソシアナート;及び **ラツクロくキキン・メチゲックロくキツフンジインツレ** して、トプエンジインシアナート:3、3' ージメチル **ー4, 4'ーピンェニレンジインシアナート:インホロ** 4, 4' ージフェニルメタンジインシアナート;ポリケ 前は約0.1質量%~約1.0質量%の量で存在する。 −MDⅠ;カルボジイミドー変性液状MDⅠ;4,4′ ~約3質量%の量で、より好ましくは光安底剤は約0 一つの態様では、ポリイソシアナートは以下を含む: ンジインシアナート・ヘキサメチワンジインシアナー いれらの部合物。

【0016】 年に好ましい態様では、硬化剤はポリア、 ン又はポリオールを含む。さらに他の筋様では、硬化剤 は少なくとも一つの芳香族ポリアミンを含む。ポリウレ ダン組成物は、約5より小さい初期で・値及び約87よ り大きいし・値を有することが好ましい。より好ましく は、ポリウレダン組成物は、約4より小さい初期で・値 及び約87より大きいし、値を有する。他の好ましい。 様では、ポリウレダン組成物は、100光に1時間曝した 様では、ポリケレダン組成物は、100光に1時間曝した 後で約20より小さいで・値及び約86より大きいに・値 を有し、より好ましくは、ポリケレダン組成物は、100

(8)

光に1時間曝した後で約15より小さいC・値及び約86より大きいL・値を有する。他の態様では、ボリケレクン組成物は、UV光に2時間曝した後で約25より小さいC・値及び約85より大きいL・値を有し、より好ましくは、ボリケレタン組成物は、UV光に2時間曝した後で約20より小さいと「値及び約85より大きいL・値を有する。さらに他の譲様では、ボリケレタン組成物は、UV光に4時間曝した後で約25より小さいC・値及び約83より大きいL・値を有する。他の整様では、ボリケレタン組成物は、UV光に4時間曝した後で約23より小さいC・値及び約83より大きいL・値を有する。他の整様では、ボリケレタン組成物は、UV光に4時間曝した後で約23より小さいムで値を有する。特別をいるL・値を有する。もの整様では、ボリケレタン組成物は、UV光に約1時間曝した後で約23より小さいるC・値を有する。好きLくは、AC・値は約12より小さ、LりがましてはAC・値と有さる。

の両者である。他の慷慨では、実質的にUV吸収剤及び 成物は、UV光に約4時間曝した後で約-7 より大きい **細は、約10:1~約60:1の比率、より好ましくは** は、ΔC*値は約15より小さく、最も好ましくはΔC* 腫は約13より小さい。他の鰒機では、ポリウレタン組 Δ L*値及び約26より小さいΔC*値を有し、より好ま は、カバーは少なくとも一つの内部カバー層と、ポリウ **レタン組成物を含み内部カベー層の周りに配置した外部** 0. 0508㎝ (0.02インチ) の厚さかあり、かべ 一は約80ショアDより小さい材料硬度を有し、又はそ 少なへとも一つのOV吸収剤と少なくとも一つの光安定 UV光に約2時間曝した後で約−4より大きいAL*値 【0017】一つの藝様では、ポリウレタン組成物は、 カパー層を含む。好ましくは、カパーは少なくとも約 光安定剤を含まない塗装層をカバーの周りに配置する。 的30:1~約50:1の比率を有することが好まし 及び約22より小さいΔC*値を有し、より好ましく しくは、AC*値は約18より小さい。一つの態様で

30

[0018]本部明は、センター、カバー、及びセンターとカバーの間に配置した少なくとも一つの中間圏を合むゴルフボールをも指向しており、ここで繋カバーを、1時間のタイムフレームにわたってUV光に曝した場合に約2240小さい人に、を提供するのに十分な量で存在する少なくとも一つのUV吸収剤及び少なくとも一つの光安定剤を含むボリウレタン組成物、又はそれらの反応生成物から製造する。本部時は、センター、カバー、及びセンターとカバーの間に配置した少なくとも一つの子の一部間を含むゴルフボールをも指向しており、ここで繋ガバーをボリウレタン組成物、又はそれらの反応全成物から製造し、鉄道成物は少なくとも一つのボリオール・硬化剤・少なくとも一つのUV吸収剤;及び少なくとも一つのボリオール・硬化剤・少なくとも一つのUV吸収剤;及び少なくとも一つのボリオール・運化剤・少なくとも一つのUV吸収剤;及び少なくとも一つの光安定剤を含むプレボリマーを合み、ここでがなるとしつのUV吸収剤:及び少なくとも一つのガリオール・運化剤・少なんとも一つのビリンがイとも一つのビインシブインがたくとも一つのUV吸収剤・2010にで変を含むプレボリマーを含むでは、2010にでありまりを含むでしました。

14 V吸収剤及び少なくとも一つの光安定剤が、1時間のタ イムフレームにわたってUV光に曝した場合に約22よりかさい∧C°を継供するのに十分な量で存在する。

春屋2002-159596

一ト及び少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つ のポリアミンを含む硬化剤;少なくとも一つのUV吸収 イムフレームにわたってロV光に曝した場合に約22よ つのUV吸収剤及び少なくとも一つの光安定剤が存在す るプレポリマーの反応生成物を含むゴルフ用品を形成す る組成物をも指向している。本発明は、ゴルフボールの 色分解を限止又は阻害する方法をも指向しており、膝方 **か形成し、ここやカベーはポリウレタン組成物又はその** 反応生成物から形成され、核組成物は、少なくとも一つ 少なくとも一つの硬化剤、及び1時間のタイムフレーム にわたってUV光に曝した場合に約22より小さいΔC 【0019】本発明は、少なくとも一つのジイソシアナ 剤;及び少なくとも一つの光安定剤を含み;1時間のタ 法は、ゴルフボールコアを用意し;コアの固りにカバー のポリオール、少なくとも一つのポリインシアナート、 り小さい△C*を提供するのに十分な量で少なくとも-20 29

*を提供するのに十分な量で存在する光安定剤を含む。 本発明は、ゴルフボールの色安定性を試験する方法をも 指向しており、膝方法は、安定化したボリケレタン組成 物から形成した外部カバーを有するゴルフボールを用意 し、最外間のカバーをUV光に少なくとも1時間曝し; かつ最外的のカバーのC*値及びL*値を測定することを

(*PTMEG") であり、硬化剤は少なくとも一つの [")、又はこれらの混合物であり、少なくとも一つの ジは少なくとも一つのUV吸収剤、HALS、又はこれ ちの混合物を含む。最も好ましい憔悴では、ポリイソシ アナートはMD I であり、少なくとも一つのポリオール はPTMEGであり、硬化剤は少なくとも一つの3,5 ル、及び少なくとも一つの硬化粧を含むプレポリャーの 反応生成物を含む。特に好ましい態様では、ポリインシ ("MPDI") 、トルエンジインシアナート ("TD 及びカパーを有するゴルフボールを指向しており、これ ちのうちの少なくとも一つは、色安定剤パッケージを含 は、ゴルンボールカバーは、ポリウァタン組成物かの形 成され、かつ色安定剤パッケージに加えて少なくともー しのポリインシアナート及び少なヘトもししのポリオー 3, 5ージメチルチオー2, 4ートルエンジアミンのア インマー又はこれらの混合物であり、色安定剤パッケー 【発明の実施の形態】本発明は、コア、任意に中間層、 ポリオールはポリテトラメチレンエーテルグリコール ト ("MD I") 、pーフェニレンジイソシアナート ("PPDI")、m-フェニレンジイソシアナート むポリウレタン組成物から形成されている。好ましく アナートは4,4.-ジフェニルメタンジインシアナ・

6

20

ージメチルチオー2, 4ートルエンジアミンのアインテ

これらの混合物であり、色安定剤パッケージは少 も一つのUV吸収剤、HALS、又はこれらの縄

ブレンドを含むことができる。本明細書で開示し ボールカバー及び/又は中間層材料、例えば本明 から形成したワンピース構造を有することができ **カようなボールは、所望であればさらに、常用の** 近べられているもの又は当業者が入手可能な他の 4的に高いスピンと低い速度により、飛距離は大 えば二重コア及び二重カバーゴルフボール、及び 及び/又はカバーを有し一又は複数の層が本明細 本発明のポリウレタン組成物から完全に成る均-で製造したワンピースボールは耐久性があるが、 21】本発明に従って製造するゴルフボールは、 い。本発明の他の態様は、ツーピース、多層構 ボールを含み、これらはコア、液状センター、 テするポリウレタン組成物を含む。

よる部分をも言及するのに使用する。3又はそれ 冒を有するゴルフボールの場合、"ゴルフボール という用語を、カベーで囲まれたゴルフボール 實味する。コア中に少なくとも二つの層を有する **ボールは"二重コア"ゴルフボール"として知ら** 5。センターは中実、ゲル売填、中空又は流体売 えば気体又は液体充填であってもよい。 "内部コ **、う用語を、"センター"又は"ゴルフボールセ** と交換可能に使用し、一方、"外部コア"とい 5能に使用する。例えば、中間圏の一つの任意の 型的には少なくとも一つの中間層で囲まれたセン ヒンターの周りに糸巻きした、応力をかけた弾性 "中間層"又は"少なくとも一つの中間層" という用語は、少なくとも一つの内部層を含み、 2】本明細書で使用するように、

■、外部コア層、又はマントル層と呼ぶことがあ の硬化剤の反応生成物を含む。当業者に利用可能 **畜している。代表的なポリイソシアナートは以下** できる。 上記の型の中間層を本技術分野では内部 23】本発明のポリウフタン組成物は、ポリイン -ト、少なくとも一つのポリオール及び少なくと **れのポリイソシアナートも本発明に従って使用す** バこれに限定されない: 4, 4. ージフェニルメ レボジイミドー変性液状MD1;4,4.一ジシ (ソシアナート ("MDI") :ポリマーMD キシルメタンジインシアナート ("HI1MD 本明細書でもそのように呼ぶこととする。

I");pーフェニレンジジインシアナート("PPD I") ; EL フェニレンジインシアナート ("MPD I"); トルエンジイソシアナート ("TDI");

I");キシレンジインシアナート("XDI");p 一3, 3, 5ートリメチルー5ーインシアナートメチル ナート (* TODI") : インキロソジイソシアナート ("HD1") ;ナフタレンジイソシアナート ("ND ーテトラメチルキシレンジインシアナート ("p -- T M XD1"):ローテトシメチルキシワンジインシアナー ト:プロピレンー1, 2ージイソシアナート;テトラメ チワンー1、4ージインシアナート "ツクロヘキシルジ インツレナート・1, 6ーくキサメチワンジインシアナ ート ("HD1") : ドデカンー1, 12…ジイソシア ナート;シクロブタン-1,3-ジイソシアナート;シ クロヘキサン・1, 3ージイソシアナート;シクロヘキ **サンー1、4 - ジインシアナート・1 - インシアナート** シクロくキサン・メチチックロくキサンジインシレナー ト; HDIのイソシアヌレート; 2, 4, 4ートリメサ **ルー1, 6-<キサンジイソシアナートのトリイソシア** ト、ナフタレンジイソシアナート、アントラセンジイン シアナート、及びこれらの配合物。 ポリイソシアヌレー **ー、トリー及びテトラーイソシアナートを有するものと** して知られている。好ましくは、ポリイソシアナートは より好ましくはポリイソシアナートはMD I を含む。本 3, 3' ージメチルー4, 4' ーピフェニレンジイソシア MDI、PPDI、TDIXはこれらの混合物を含み、 ("IPDI");ヘキサメチレンジイソシアナート トは当業者に一を越えるイソシアナート基、例えばジ ト("mーTMXDI");エチレンジイソシアナー ナート("TMD1")、テトラセンジイソシアナー 明細書で使用するように、"MD I"という用語は、

2

遊牒モノマーMD I、低遊牒モノマーTDI、低遊離モ 【0024】少なくとも一つのポリイソシアナートは勉 好ましくは、少なくとも一つのポリインシアナートは쵠 ノマーMPD1、及び低遊艦モノマーPPD1を含む 1 4%より少ない未反応NCO基を有する必要がある。 が、これに限定されない。

ê

の組み合わせを有するボールに、中間層を含める

カバー、単備又は多層コア、ともに単層のカバー ともに多層のカバーと多躍コア、又は同様ない

5%のNCOを有している。本技術分野で当業者が利用 可能ないずれのポリオールも、本発明に従って使用する のに適している。第表的なポリオールは以下を含むがこ 5%~約1.8%、最も好ましくは約4%~約6. 7. 9%より少ないNCOを有し、より好ましくは約

た務導体、ポリエステルポリオール、ポリカブロラクト ンポリオール、及びポリカーボネートポリオール。一つ の好ましい態様において、ポリオールはポリエーテルポ れに駿虎されない:ポリエーテルポリオール、とドロキ シ末端ポリブタジエン及び部分的に/完全に水素添加し リオール、より好ましくは以下の一般式を有するポリエ --アルポリオールを含む:

~約45の範囲である。例は以下を含むがこれに限定さ グリコール、及びこれらの混合物。 炭化水素鎖は、飽和 の又は不飽和の結合及び置換した又は未置換の芳香族基 及び環状基を有することができる。好ましくは、本発明 **リチワンプロピワングリコール、ボリチキンプロピワン** れない、ポリテトシメチレンドーテルグリコール、ポリ 式中、R1及びR2はそれぞれが1~約20の炭素原子を 含む線状の又は分岐した炭化水素鐵であり、かつnは1 のポリオールはPTMEGを含む。

【0025】他の鮨様では、ポリエステルポリオールは 本発明のポリウレタン物質に含まれる。好ましくはポリ

20

れらの混合物。炭化水素鎖は、飽和の又は不飽和の結合 は以下を含むがこれに限定されない、ポリエチレンアジ 式中、R1及びR2はそれぞれが1~約20の炭素原子を ~約25の範囲である。適切なポリエステルポリオール ル、ポリコチレンプロピワンア ジベートグリコール、オ ルトーフタレートー1, 6ーヘキサンジギール、及びこ 及び置換した又は未置換の芳香族基及び環状基を有する 含む線状の又は分岐した炭化木素鎖であり、かつnは1 ことができる。他の態様では、ポリカプロラクトンポリ ペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコー オールが本発明の物質に含まれる。

> →MD 1、カルボジイミドー変性液状MD 1、及びこれ らの混合物を含むこと、及びさらに使用したジイソシア ナートは"低遊儺ホノャー" かあってもよいけん (当業

ある。応力をかけた弾性材料を中間層として含む 何者に組み入れることができる。例えば、単層又

を発明のポリウレタン組成物を弾性材料、センタ

4, 4'ージフェニルメタンジインシアナート、ポリマ

30

- 、典型的には約0. 1%~約0. 5%より少ない遊離 モノマーを有していると理解している)を理解すべきで ある。"低遊職モノマー"ジイソシアナートの例は、低

者はこれは低レベルの"遊儺" イソシアナートモノレ

【0026】好ましくはいずれのポリカプロラクトンポ

5

た炭化水素質であり、nは鎖長で1~約20の範囲であ ロラクトン、ネオペンチルグリコール開始ポリカブロラ る。適切なポリカプロラクトンポリオールは以下を含む がこれに限定されない: 1, 6 ーヘキサンジオールー開 始ポリカプロラクトン、ジエチレングリコール関格ポリ カプロラクトン、トリメチロールプロペン開始ポリカブ 式中R1は1~約20の炭素原子を含む線状又は分岐し

発開2002-159596

クトン、1、4ーブタンジオールー開始ポリカプロラク 不飽和の結合又は置換した又は未置換の芳香族基及び環 トン、及びこれらの混合物。炭化水紫纜は、飽和の又は 状基を有することができる。

しくは、いずれのポリカーボネートポリオールは以下の [0027] さらに他の植様では、ポリカーボネートボ リオールは本発明のポリウレタン物質に含まれる。好ま

97

一トはポリフタレートカーボネートを含むが、これに限 定されない。 炭化水素鎖は、飽和の又は不飽和の結合及 び置換した又は未置換の芳香族基及び環状基を有するこ とができる。一つの模様では、ポリオールの分子量は約 200~約4000である。ポリアミン硬化剤も本発明 のポリウレタン組成物で使用するのに適しており、得ら れたボールの切断耐性、せん断耐性及び衝撃耐性を改良 することが見出されている。好ましいポリアミン硬化剤 C (CH3)1-(p-C6H4)-又はその誘導体であり、n は鶴長で1~約20の鶴困である。適切なポリカーボネ 式中Riは主にピスフェノールA単位ー(pーCeH4)ー は以下の一般式を有する:

ン、又はこれらの組み合わせである。好ましいポリアミ ン硬化剤は、以下を含むがこれに限定されない:3, 5 インマー (商品名ETHACURE 100及び/叉はETHACURE 100 及びそのアインシー、例えば3,5-ジエチガトルエン リローケージーローアミノベンメエート・ポリテトラメ 2又は3の値を有し、Yはオルトーシクロヘキシル、メ ターシクロヘキシル、パラーシクロヘキシル、オルトー ージメチルチオー2,4-トルエンジアミン及びそのア LC) : 3, 5 - ジエチルトルエンー2, 4 - ジアミン ミノ)ージフェニルメタン;1,4ービスー(seoーブチ ルアミノ)ーベンゼン、4, 4'ーメチレンービスー(2 -クロロアニリン):4,4'-メチレンービスー(3-**-2, 6ージアミン;4,4'ーピスー(800ーブチルア** クロロー2, 6ージエチルアニリン);トリメチレング 【0028】式中、n及びmはそれぞれ觸別に0、1、 レオゴレン、メターショゴレン、又はパラーフェニレ チレンオキシドージーpーアミノベンゾエート;N,

ノー3,3' ージエチルー5,5' ージメチルジノュニル ジアミン (MPDA) 、4、4' ーメチレンービスー(2 -クロロアニリン) (MOCA) 、4, 4' -メチレン-メタン、2, 2', 3, 3'ーテトラクロロジアミノジフ N' ージアルキルジアミノジフェーゲメタン: パゲ、パ デーメチレンジアニリン (MDA) 、mーフェニレン アスー(2, 6ージエチルアニリン)、4, 4, ージアミ

20

成物に添加することができる。適切なヒドロキシ ナール、ヒドロキシー末端物質を前配のポリウレ 29] 少なくとも一つのジオール、トリオール、 更化剤は以下の一般化学構造を有する: 又は2の値を有する。

20

シル、又はパラーシクロヘキシル、又はこれらの n及びmはそれぞれ独立に0、1、2又は3の値 2又は3の値を有し、より好ましくは1又は2の フェニワン、オルトシクロヘキシル、メターシク である。好ましくは、n及びmはそれぞれ独立し Xはオルトーフェニレン、メターフェニレン、

ドロキシエトキシ)ペンゼン及び1,3ーピスー 30】本発明で使用する好ましいとドロキシー末 テル・及びヒドロキノンージー(8ーヒドロキシ 削は以下を含む:少なくとも一つの1,3ーピス (2ーヒドロキシエトキシ)エトキシ] ベンゼン、 3 - ビスー (2 - [2 - (2 - ヒドロキシエト トキシ] エトキシー ベンゼン・1, 4ープタン **ひ;レンルシノールージー(BITドロキシエチ** エーテル;及びこれらの混合物。好ましくは、

30

分子量であることを理解すべきであり、それ自体 **ひ当業者に理解されるであろう。ヒドロキシー末 剝及びアミン硬化剤は、一又は複数の甑和、不飽 キシー末端硬化剤は約48~約2000の範囲の** を有する。本明細書で使用する分子量は完全な質 香族及び環状の基を含むことができる。 さらに、

40

トラメチレンエーテルグリコール、及びこれらの を含む。ポリウレタン組成物を硬化剤のブレンド キシー末端硬化剤及びアミン硬化剤は一又は複数 **小及びテトラオール基はエチレングリコール、ジ** ングリコール、ポリエチレングリコール、プロピ リコール、ポリプロピレングリコール、低分子舞 ゲン基を含むことができる。適切なジオール、ト

望によりポリウレタン組成物を単一の硬化剤で製造する

[0031] 本発明のポリインシアナート、ポリオール 及び硬化剤を組み合わせるのに、本技術分野の当業者が 利用できるいずれの方法も使用することができる。本分 野でワンショット法として知られている一般に使用され ている一つの方法は、ポリインシアナート、ポリオール 及び硬化剤を同時に混合することを含む。この方法によ って不均一な(よりランダムな)流合物が得られ、かつ 得られた組成物の分子構造に対する製造者の制御がより 少なくなる。 混合の好ましい方法はプレポリマー法とし て知られている。この方法では、硬化剤を添加する前に の方法により、混合がより均一となり、ポリマー組成物 ポリイソシアナートとポリオールを別個に混合する。 がより均一となる。

2

2アミンの両者を含み、好ましくは約64~約2 の範囲の分子量を有する。好ましくは、11及びm ぞれ独立に 0、1、2又は3の値を有し、好まし

少なくとも最外層中に含まれることが好ましく、該色安 [0032] 任意ではあるが好ましい充填剤成分を選択 このような充填剤の邊板は所盤とするゴルフボールの型 (すなわち、ワンピース、ツーピース多層成分又は糸巻 き)に依存し、本技術分野の当業者に利用可能ないずれ の充填剤も、本発明に従う使用に適切である。有用な充 酸化カルシウム、炭酸カルシウム、及びシリカ、並びに 及び種々の金属を、これちのよく知られた目的のために 必要な量で本発明のポリウレタン組成物に添加すること ができる。ポリウレタン組成物に添加することができる 追加の成分は、NV安定剤、及び他の強料、並びに蛍光 増白剤、蛍光顔料及び染料を含む。このような追加の成 分を、その所望の目的を違成するいずれかの量で添加す ることができる。しかしながら、本明細書で述べるよう に、本籍明に従う一又は複数の色安定剤が、ゴルフボー 小の最外層 トップコートのすぐ下にあるゴルフボールの 定剤は常用のUV安定剤の全てを補完し又は代替するこ 填剤の例は、酸化亜鉛("ΖոΟ")、硫酸パリウム、 これらのいずれの塩及び酸化物を含む。追加の充填剤、 例えば発泡剤、ガラス及び/又はプラスチック微小球、 して、本明細書に記載したプレンドの密度を調整する。 とがたゆる

剤は、UV安定剤、ラジカル補根剤、例えば立体障害の 験化剤、消光剤、、 例えばニッケル消光剤、ヒドロペル これに限定されない。充填剤、例えば2nO及びTiO **骸性を有すること、及びそれ自体がポリウレタン組成物** の色安定性に寄与できることが分かっている。適切なU V吸収を倒は、トリアジン、スンンギギジノン、スンント **ゕシン、ツンナメート/どロベノエート、夢看抜ブロバ** [0033] 従って、本発明のポリウレタン組成物が少 なくとも一つの色安定剤を含むことも好ましい。色安定 あるアミン光安定剤("HALS")、熱安定剤及び抗 リアゾーヴ、ベンゾレドノン、ベンブエート、ホケムア オキシド分解剤、充填剤及びこれらの混合物を含むが、 2、籔科及び塗料がある程度のUV販収性及び/又は遊

いれによった核化合物が常用の多くのゴルンボールにお ンジオン、ベンズイミダゾール、脂環式ケトン、ホルム **ペンンピラノン、サリチァート、及びこれのの配合物を** 含むが、これに限定されない。いずれの特定の理論に拘 東される意図ではないが、これらの化合物は有害なUV アニリド (オキサミドを含む) 、シアノアクリレート、 光を吸収し、かつ核光を客のないエネルギーに転換し、 ける色の分解を減少させ又は阻止すると考えられてい 【0034】好まし糧換トリアジンは以下の式を有する

20

式中、RiはH、OH;RzはH、アルコキシ、アルキル H;R4はアルキル、H、アルキルエステル;R5はアル である。好ましいペングキサジノンは以下の式を含むも キル、H;及びR6はアルキル、H、アルキルエステル エステル、ヒドロキシアルコキシ;Raはアルキル、

【0035】好ましいペンプトリアソールは以下の式を

シアルキルエーテル) オキソアルキル、フェニルアルキ アルキル、 (アルキルエステル) アルキル、 (ヒドロキ ル、アクリルオキシアルキル、(ヒドロキシフェニル) 式中、R1はOH;R2はアルキル、ヒドロキシアルキ

特開2002~159596

る。好ましくはXはClである。好ましいベンゾフェノ ル;RaitH、アルキル;及びXはC1、Br、1であ ンは以下の式を有するものを含む

ドロキシ (アルキルエーエル) アルコキシ、 (薫合した エステル、アリールオキシ、ヒドロキシアルコキシ、ヒ アクリロ)アルコキシエステル、ローアルキル酸エステ H; RICHH, FASSY, OH; BURSHH, SOS 式中、RittOH、アルコキシ、アルケン酸アルコキシ ル; R2はH, SO1H, SO1Na; 及びR3はH, O Na Cobo.

【0036】好ましいペングエートは以下の式を有する

20

エニル、アルキル、フェニル、ヒドロキシフェニル;R アルキルである。好ましいホルムアミジンは以下の式を 式中、Riはヒドロキシアルキルエーテル、アルキルフ ル) アミノ;RitH、アルキル、OH;及びRitH、 2はH、OH、アルキル、ヒドロキン(アルキルエー) 有するものを含む:

2

式中Riはアルキル、Roはアルキルである。好ましいシ ンナメート又はプロパノエートは以下の式を有するもの

式中Riはアルキル;Rzはアルキルエステル、シアノ; 【0037】 好ましい芳香族プロパンジオンは以下の式 RitH、フェニル;及びRiはH、アルコキシである。 を有するものを含む;

5

育物で製造することができる。しかしながら、所

式中、R1は線状、環状、又は分岐したアルキル基であ

Riはアルコキシ;及びRiはアルキルである。好 ベンズイミダゾールは以下の式を有するものを含 2

【0040】上記の構造は包括的であることを意図して いない。当業者は、群の間に、アイソマー構造を含む群 を越えるもの(クロスオーバー)が存在することに気が つくであろうし、これ自体としてこれらの群ちまた本発 明の組成物において適切である。適切な芳香族プロパン い。適切なベンズイミダゾールUV吸収剤は、2 ーフェ **ゴラー 1 H ー ベンズイミグン・ケー 5 ー オゲボン敷、6**l ジオンUV吸収剤は、4-t-ブチルー4' -メトキシ シスソンイ ケメケン又はアポムソンソ、GIVSQRB UVー1 4:及びこれらの混合物を含むが、これに限定されな **VSORB UV-16を含むが、これに限定されない。**

い脂壊式ケトンは以下の式を有するものを含む;

20

38] 好ましいホルムアニリド (オキサミドを含

Ri はアルキルである。

以下の式を有するものを含む:

【0041】適切なベンゾフェノンロV吸収剤は以下を 含むが、これに限定されない:2ーヒドロキシー4ーn ヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、UVINAL 304 ペン酸エチルエステル、CYASORB IN 2098;4-(2-ア ェノンのホモポリマー、CYASORB UV 2126; 2, 2'ージ ヒドロキシー4ーメトキシベンソフェノン又はジオキシ ペンメン、CYASORB UV 24;2ーヒドロキシー4ー(2ー 5; 2, 4, 4'ートリヒドロキシベンソフェノン、MAXG ARD200;2-ヒドロキシー4-(インオクチルオキシ)ベ **ソゾフェノン、MAXGRARD 800:2ーヒドロキシー4ード** ジヒドロキシー4,4'ージメトキシー5,5'ージスル ヒドロキシー3ーデシルオキシプロポキシ)ベンゾフェ ノン及び2ーヒドロキシー4ー(2ーヒドロキシー3ー オクチルオキシブロポキシ}ベンゾフェノン、MARK 153 デシルオキシベンメフェノン、UVINUL 410; 2, 2'ー フェノン文はスリンペンプン、UVIMIL NS 40;2 -- (4 -ベンゾイルー3ーヒドロキシフェノキシ)ー2ープロ クリロイルオキシエトキン)ー2ーとドロキンベンソフ ーオクチルオキシベンンフェノン、UVINUL 3008;2 — 0;2→ヒドロキシー4ーメトキシーロースタボベンジ

30

RI はアルキル; R1 はH、ホルムアニリド、アル ゥコキシむあり、及び/又はベンズイミダソール

好ましいシアノアクリレートは以下の式を有す

30

(2ガーベンゾトリアゾールー2ーイル)ー5ー 1ーブチ

ルー4ードドロキンՀンゼンプロペン製、TIMUVIN 38 4:2 ー (2 H-ベンブトリア ゾール・2 ーイル) ー 4 ー メチルー6ードデシルン虫ノール、TINUMIN 571;ベン ゼンプロパン敷の3-(2 Hーベンントリアゾールー2 -イル) - 5 - t - プチル - 4 - ヒ ドロキシー1, 6 -

> **5. ドロキシー4ーペンプイルオキシベンブフェノン、39** 2, 4ージヒドロキシベンゾフェノン又は4ーベンゾイ UVINUL 0 50; 2, 2'ージヒドロキシー4ー(2ーヒド ゲアンケシノール、UNINUL 400:2, 2, 1分にドロキ ツー4, 4, ージメトキツベンブレドノン、UNINUL 49; 2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、 ロキシエトキシ) Հンンレェノン、UVIMU X-19;2-ホベンゾフェノン、ジナトリウム塩、UVINUL 3048; esorb 105;及びこれらの混合物。

40

はフェニル、H、アルキルインドリン;及びRa 3.9】好ましいペンンピラノンは以下の式を有す

フェニルである。

RIはアルキル、アリールシアノアクリルアルキ

3', 4', 5, 7ーペンタヒドロキシフラボン又はクエ 【0042】適切なペンゾピラノンUV吸収剤は、3, RI; Rz; R1; 及びR4はOHである。好ましい 50

ルセチン;及びこれらの混合物を含むが、これに限定さ キシフェニル)ーちークロロベングトリアゾール、TIMUV れない。適切なベンノトリアゾールUV吸収剤は以下を 含むが、これに限定されない:2-〔2-ヒドロキシー キシー5' ー(2~とドロキシエチル)) ベンントリアゾー シフェニル/エタンペンントリア ゾール、TIPEBZT;5 ー 109; ロー [3-[3-(2 Hーベングトリアゾールー2 ーヒドロキシフェニル] -1-オキソプロピル] -∞-[3- [3-(2Hーベンブトリアソールー2-イル)-5ーtーブチルー4ーとドロキシフェニル] ー1ーオキ ソプロピル」ポリ(オキシー1,2-エタンジイル)、11 ブチルフェニル)ペンプトリアソール、TIMWIN 320;2 コル)ー5-クロロー2H-ベンブトリアゾール、TINUV IN 326; 2-(3', 5' --ジーtーブチルー2'-ヒドロ ペンゾトリアゾール、TINUVIN 329; 2ー(2'-ヒドロ ゾール、NORBLOG 7966;1,1,1-トリス(ヒドロキ トリアソール-2-イル) - 5 - t ーブチルー4ーヒド ロキシムンだンプロペン酸オクチルドメデル、TIMUVIN −1, 2 −エタンジイル)及びα − [3 − [3 − (2 H − ペンゾトリアゾール-2-イル)ーち-1ーブチルー4 5ー(1, 1, 3, 3ーテトラメチルプチル)フェニル] ル、NORBLOG 6000; 2 - (2' -- ヒドロキシー5' -- メタ クリイルオキシエチルフェニル) --2H --ベンゾトリア **ールー2ーイル) -4-5 ドロキツベンガンプロペン酸** オクチルエステル及び3-(5-クロロー2H-ベンゾ -- 1 -- オキンプロピル] しゅーにドロキシボリ(オキン - (2ーヒドロキシー3ー t - プチルー5ーメチルフェ t ープチルー3ー(5ークロロー2Hーベンソトリアソ ーイル) -- 5 - t - ブチルー4ーヒドロキシフェニル] WUVIN 1130; 2 -- (2 -- ヒドロキシー3, 5 - ジーtー N 327; 2-(2-ヒドロキシー3, 5-ジ-t-アミ やフェニル)ベンゾトリアブール、TINDVIN 328;3-

07

特開2002-159596 ル)ベンブトリアンール、TIMIVIN P: 2 - (2' - E ドロ キシー3' -880-ブチルー5' - t -ブチルフェニル)ベ シー6′ー t ーブチルフェニル)ペングトリアゾール、TI ンブトリアゾール、TIMUVIN 350; 2 – (2' – ヒドロキ NUVIN PS;ビス [2ーヒドロキシー3ー(2Hーベンブ トリアゾールー2ーイル)ー5ーオクチルフェニル]メ タン、TIMUVIN360;及びこれらの混合物。 3

【0043】適切なペンプエートロV吸収剤は以下を合 tーブチルー4ーヒドロキシベングエート、CYASORB UV 300;エチルー4ー [[(エチルフェニルアミノ)メチレ チル2ーとドロキシベンゾホート又は4ーt-ブチルフ 物。適切なペングキサジノンUV吸収剤は2, 2'ー(p ン、CYASORB 3638及びこれらの混合物を含むが、これに 限定されない。適切なシンナメート又はプロペノエート O V 吸収剤は、ジメサル(pーメトキシベンジリデン) b 2908;3ーヒドロキツフェニルベンブエート、SEESOM ト、TINUVIN 120;4ーピス(ポリエトキン)アミノ酸ポ ル)ー2ープロペン酸2-エチガヘキンガエステル又は ソ] アミノ] ベングエート、GIVSORB UVー1;フェニル リエトキシエチルエステル、UNINUL P 25;4 ー t ーブ ェニルサリチレート、Seesorb 202;及びこれらの組合 ロネート、SANDUWOR PR 25; 3 — (4 — メトキシフェニ オクチルローメトキシシンナメート、UVINUL 3039;及 むが、これに限定されない:ヘキサディル3,5-ジ ト、SEESURB 201; 2, 4ージーtーブチルフェニル-2~と ドロキシベンブコート又はフェニルサリチレー 3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベングエー **ーレドロフン ジー3, 1ースソンキチジソー4ーギ** びこれらの混合物を含むが、これに限定されない。

20

プロパン、UVINUL 3030;2ーシアノー3~(2・メチル 及びこれらの混合物を含むが、これに限定されない。 適 これらの混合物を含むが、これに限定されない。適切な ルフェニルアミノ)メチレン] アミノ] ベンゾエート、6 |VSORB UV-2;及びこれらの混合物を含むがこれに限定 (3ーエトキシフェニル)ーN゚ー(4ーイソドデシやフェ ニル)オキサミド、SANDUVOR 3206; Nー [5ー t ーブチ UV吸収剤は以下を含むが、これに限定されない:Nー リデン)ーロ, ユーカンファー、GIVSORB UV-15:及び ホルムアミジンUV畷収剤は、エチルー4ー [[(メチ されない。適切なホルムアニリド(オキサミドを含む) $3-E\lambda - [(2'-5/7/-3, 3'-5/7\pm \pi)/7]$ 【0044】適切なシアノアクリレートUV吸収剤は、 インドリニル)メタクリレート、UV吸収剤Bayer340; 切な脂環式ケトンUV吸収剤は3~(4ーメチルベンジ ト、UVINUL 3035;2 ーエチルヘキシルー2ーシアノー 3, 3ージフェニルアクリレート、UVINUL 3039; 1, 3', 3'ージフェニルアクリロイル)オキシ]メチル] エチルー2~シアノー3,3~ジフェニルアクリレー リロイル)オキシ] -2, 2-ビスー { [(2-シアノ

40

(2 Hーペンソトリアゾールー 2 ーイル) ー 5 ー t ープチ

ヘキサンジイルエステル及びベンゼンブロパン酸の3ー

ル、TIMUWIN 900; 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール- 2

ーイル) ー6ー(1ーメチルー1ーフュニルエチル)ー4

2- [2-ヒドロキシー3, 5ーピスー(1, 1ージメ

アルベンジル)フェニル] ー2Hーベンメトリアソー

ルー4ーヒドロキシーメチルエステル、FIMUVIN 840;

음

ルー2ーエトキシフェニル) - N' - (2 - エチルフェニ

20

ン酸、C1-aの分岐した及び微状のアルキルエスデル、I

IMBVIN 99; 2ー(2ーヒドロキシー5ーメチルフェニ

FINDVIN 928:3~(2H-ベンントリアソール-2~イ ル) – 5 – t – ブチルー4 – に ドロキシベンゼンプロパ

-(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)フェノール、

エトキシフェニル) アミド、UVINUL FK 4105;及 -N' - (2ーエチルフェニル)オキサミド、TINUV きサミド、TIMWIN 315; Nー(2ーエトキシフェ 2 Hーベンズイミダゾールー2ーカルボン酸

:ソフィデンシャルトリアジン誘導体、TIMMIN 1 |一(4, 6ージフェニルー1, 3, 6ートリアジ - トリメンチルシクロヘキシルサリチレート又は ーイル) – 5…ヘキシルオキシフェノール、TINUV , 3, 5ートリアジン、UVIMUL 1-150;及びに 4 6】適切なトリアジンUV吸収剤は以下を含む ー5ーオクチルオキシフェノール、CYASORB UV 1 7 旰;2 ー [4 ー ((2 ーヒドロキシー3 ードデシ ンヤラキッチワート、NEO HELIOPAN FAIS:メンチ ーアミノベンゾエート、NEO HELIOPAN MA;及び hに限定されない:2- [4,6-ビス(2,4 チルフェニル)ー1,3,5ートリアジンー2ー シブロピル) オキン) ー 2 ー ヒドロキシフェニル] 6ーピス(2, 4ージメチルフェニル)-1,3, リアジン、THMUNIN 400; 2, 4, 6ートリアニ **ロー(カルボー2, … エチルヘキツルー1, ーメキ** 鬼合物。適切なサリチレートロV吸収剤は、3, 7個合物を含むが、これに限定されない。

2

、NJのサイテックインダストリーズ社(Cytec l (のチバスペシャリティーケミカルズ社 (Chiba S :y Chemicals Corporation)から市場を通じて入 if社 (BASF Corporation) から市場を通じて入手 es Inc.)から市場を通じて入手可能であり;SA わり;CYASORBSはウエストパターソン(West Pat **はシャーロット (Charlotte) 、NGのクラリアン** llariant Corporation)から市場を通じて入手可 であり;UVINULSはシャーロット (Charlotte)、 46】TINUVINC合物はタリータウン(Tarrytow

33

ヤンセンファーマシューティか(Janesen Pharma ピッツバーグ (Pittsburgh) 、PAのアクロスオル クス (AGROS Organics) から市場を通じて入手可 り;MAXGARDSはエルドラド(ElDorado)、ARのガ 動じて入手可能であり;SEESORBSは大阪、日本の **と成(Shipro Kasei)から市場を通じて入手可能** コケイミカル(Witoo Chemical)から市場を通じ 可能であり:GIVSORBSはジュネープ、スイスのジ ソーローン弁(Givanden-Roure Corp.)から非縁 り;NORBLOGSはディチュスピル (Titusville) 、 インダストリーズ (Garrison Industries) から : WRK化合物はオークランド (Dakland) 、NJの C入手可鑑であり; NEO HELIOPANSはテテルボロ 1) から市場を通じて入手可能であり;クエルセ

等開2002-159596

ば二酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸パリウム、パイオレッ トラマリーンブルー、及び他の青色顔料;及びこれらの 混合物を含む。特に好ましい館様では、少なくとも一つ DUV吸収剤は液状である。好ましくは、全ポリウレタ ン組成物の約 1 %より多い量でUV吸収剤が存在する場 合には、UV吸収剤は液状である。適切な液状UV吸収 ト、ペリオゲンブルー (PALIOGEN Blue) L 6385、ウル 剤は以下を含むが、これに限定されない:UVINUL 303

9:2-エチがくキングローメトキシシンナメート、他の HELIOPAN AV; UVINUL P25; イソアミルローメトキシシ ンナメート、NEO HELIOPAN £16000;2ーエチルヘキシル ンチ ケシクロ ヘキシルサリチ ワート 又は ホモメンチ ルサ リチァート、NEO HELIOPAN HINS・メンからしゅーアミノ ネンンエート、NEO HELIOPAN NA;TINUVIN 99;TINUVIN 384; TINUVIN 213; TINUVIN 1130; TINUVIN 109; TINU **サリチレート、NEO HELIOPAN OS;3,3,3,5ートリメ** /IN 400; TINUVIN 571; SANDUVOR 3206; MAXGARD 800; MARK 1535; GIVSORB UV-1; 又はこれらの混合物。

向束される意図はないが、UV吸収剤のピーク吸収とポ えられている。例えば、ポリウレタン組成物より高い波 は、約290m~約350mのいずれの被長においても 約290hm~約350nmの液長において約10,000 最も好ましくは、約290~~約350gの改長におい C巻10,000L·モル-1・ロー1~巻20,000L・ モル⁻¹・cm⁻lの cを有する。どのような特定の理論にも リャー組成物のそれとのスペクトルを適合させることに よって最も理想的な色及び光の安定がもたらされると考 長に吸収極大を有するUV吸収剤は、吸収の増幅が低い 舞合であっても、ポリャーの吸収により近い放長で吸収 1.モル1・메1~約30,0001・モル1・ロ1の、 約10,000L・モル-'・cm'より大きい吸光係数 s [0048] 好ましい閣様では、選択したUV吸収剤 を有する。さらに好ましくは、選択したUV吸収剤は、 するものより効果が低いことがわかっている。

ある。これらの例はTINUVIN 328、NORBLOGGOOO、NORBLO C 7966, CYASORB 2337, TINUVIN P., GIVSORB UV-13, C 【0049】好ましくは、UV吸収剤は、非一水素結合 容媒、例えばクロロホルム又は塩化メチレンの希釈溶液 中で測定した場合に約2.8.0mm~約4.0.0mmの間で周所 吸収極大を有する。 ∪ ∨ 吸収剤は約300㎜~約360 |暦の間で、より好ましくは約3.1.2mm~約3.4.0mmの間 で単一の局所極大を有することができる。例は、SANDUV OR VSU, UVINUL 3030, SANDUVOR PR 25, GIVSORB UV-1 最も好ましくは、UV吸収剤は二つの局所吸収極大を有 b、から紙2のものは答3~0nm~約3~0nmの個数に YASORB 3638, UVIMAL D50, CYASORB UV 24、及びこれら 5及びこれらの混合物を含むが、これに限定されない。 C、第1のものは約285mm~約318nmの館域にあ

【0050】どのような特定の理論にも拘束される意図 S

boro) 、MJのくーマンアンドライター(Haarman

mer)から市場を通じて入手可能である。

47]他の適切なOV吸収剤は、無機額料、例え

ヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー1ーピペ はないが、ラジカル補足務、例えば立体障害のあるアミ ン光安定剤は一義的には遊離ラジカル補足剤として作用 すると考えられている。市場から入手可能な例は以下を リジンエタノールのジメチルスクシネート、TINWIN 62 2;ビス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペ リショグ) カイヤート、アメー (1, 2, 2, 6, 6ーペ ンタメチルー4~ ぷぺリジール) セスセート、LIMININ J 66;及びチバスペシャリティーケミカルズ社 (Giba Spe 2, 8, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル) セバセ **ーゲトラメチル・1 ーピペリジントタノーガのジメチル** キシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニ ート、TIMUVIN 770;4-ヒドロキシー2,2,6,6 2, 2, 6ーペンタメチルー4ーピペリジニル)マロネ 含むが、これに限定されない:ピスー(1 ーオクチルオ ル)セパセート、TINBVIN 123、nーブチルー(3, 5ー ジーセーブチルー4ーヒドロキシベンジル) ビスー(1, — F. TINUVIN 144, FINUVIN 292, TINUVIN 400, 4 ciality Chemicals Corporation) $\hbar^2 \mathcal{B} \mathcal{O} \mathcal{E} \mathcal{A} = (2,$ スクシネート、CHIMASSORB 119;ポリ [[6ー(1,

97

CHIMASSORB2020;サイテックインダストリーズ社(Cyte o Industries Inc.) からのCYNASORB UV-3581;シャー Corporation)からのSANDUVOR 3070; BASF社からのJUVIN ペリジニル) ーホルムアミド} 、UVINUL 4050 H; 4ーヒ ジンエタノールのジメチルスクシネートポリヤー、TIM VIN 622LD; 立体障害のあるアミン; SANDUVOR 3070; 3 (2, 2, 6, 6ーテトラメチル)ピペリジニル]シロキ ーピペリジニル)ーセベセート;ビスー(2, 2, 6, 6 1,3,3ーテトラメチル(プチル)アミノ]ーsートリ ミノ】、CHiMASORB 944;及びチバスペシャリディーケ オン、UV#NUL 4049 H; N, N'-1, 6ーヘキサンジイ [(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)イ n) かちの1, 6 - ヘキサンジアミン、N、N' - ビス-ドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー1ーピペリ ロット (Charlotte) 、NCのクラリアント社 (Clariant UL 4049 H及び4050 H;ピスー (罷換) ヘデロ多環状ジ ルビス [N-(2, 2, 6, 8ーテトラメチルー4ーピ ーピペリング→-アロリジソー2, 5ーンオン、CYASORB **ーテトラメチルー4~ピペリジコル)ーセパセート;ビ** アジンー2, 4ージイル} [(2, 2, 6, 6ーテトラ ミカルズ社 (Ciba Speciality Chemicals Corporatio (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)、 ードデンルー1ー(2, 2, 6, 6ーデトラメチルー4 **サン: バスー(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4** スー(1ーオクチルオキシー2, 2, 6, 6ーチトラメ UV-3581;ポリーメチルプロピルー3ーオキシー [4 ナゲー4ーどくリジョグ) かくわート・ローブチルー メチガー4ーピベリジル)イミノ] ヘキサメチレン

[0052] 抗酸化剤としても適切なものは以下を含む

羚開2002-159596

9

ジニル)マロネート:ピス(2, 2, 6, 6ーデトラメチ ルー4ーピペリジニル)セパセート;及びこれもの隔合 【0051】適切なHALSの例は以下の構造を少なく とも一つ有するものを典型的には含むが、これに限定さ

のCYANOXS 790及び1791;クラリアント社 (Glariant Go ヒドロケイヒ酸及びC1-9分岐アルキルエステル、IRGM どのような特定の理論にも拘束される意図はないが、熱 **按定剤及び抗酸化剤は熱ー酸化分解からポリレーを保護** が、これに限定されない:チバスペシャリティーケミカ ルズ社 (Ciba Speciality Chemicals Corporation) か S-0-) IRGANOX 245, IRGANOX 1010, IRGANOX1076, IRGANO rporation)からのSANDOSTAB P—EPO;BASF社からのUVI ン, IRBANOX 1010; 3, 5ージーtー4ーヒドロキツー X 1135、IRSANOX 5057及びIRSANOX MD 1024;サイチッ クインダストリーズ社 (Cyteo Industries Inc.) から NULS2003 A0及び2012 A0; トリス(モノーノニルフェニ レエート及びDLーαートコフェロール、UVINUL 2012 A 0;トリエチレングリコールピスー93-(3'-tーブチ t -- ンチルヒドロキシヒドローシンナメート)] ーメタ トリス(モノーノニルフェニル)ホスファイト、NAUGARD ル)ホスファイト、UVINUL 2003 AO;1 ーグリセリルオ ルー4' ーヒドロキシー5' -メチルーフェニル)ープロ ピオネート、|RGANOX 245; テトラキス [3, 5ージー OX 1135:アリールホスホナイト、SANDOSTAB P-EPQ: すると考えられている。これらの安定剤は以下を含む P;及びこれらの混合物。

クタデシルー3ー(3′, 5′ージーtーブチルー4′ーヒ が、これに限定されない:多くの立体障害のあるフェノ ール、倒えば2,6 — ジーtーブチルー4ーメチルーフ エノール;2, 6・ジーヒーブチルー4ーノニルーフェ **ェーブチルーフェノール);4,4' ーブチリデンーピス** 4' ーチオービスー(2・t・ブチルー5・メチル・フェ ロキノン;ポリヤー性の立体障害のあるフェノール;オ ンナメート)メタン:トリス(3, 5-ジーt-ブチルー 4ーヒドロキシベンジル)インシアメレート; 2, 2, 1 メチルーフェノール);2, 5ージーtーアミルーヒド ドロキシフェニル)プロピオネート ; テトラキスメチレ ン(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシとドロシ ノール);2,2′ーチオービス(6-t-ブチルー4ー ノール:2,2' - メチレンーピスー(4 - メチルー8-**-(2-t-ブチルー5-メチルーフェノール);4,**

チオジエチルビスー(3, 5ージーtーブチルー4ーヒ

20

(3, 6ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジル) ビ

スー(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリ

9

ノール; N, N' -- ヘキサメチレンピスー(3, 5 : 2, 4, 4ートリメチルペンテンとの反応生成 ・- メチルー4′ ーヒドロキシーぢ′ ー t ーブチル **ロル)ーブタン;2,2'ーメチレンーピスー6**ー -ジメチルーBー(1ーメチルーシクロヘキシル) t −ブチルー4ーヒドロキシ→ヒドロシンナムア :オクタデンルー3, 5 …ジーセーブチルー4ー キシヒドロシンナメート;Nーフェロルベンゼン シフェニル)プロピオネート:1,3,3ートリ チルーシクロヘキシル) ―papa―クレゾール; げこれらの准合物。

53】他の適切な抗酸化剤は以下の一般構造を有 **杉階割のあるフェノール**

97

20 RI及びRittlでプチル墓、アルキル墓、又はオ シキレンであり、以下の一般構造を有するホスプ

R1、R2及びR3はアルキル基又はフェニル基で 以下の一般構造を有するチガエステル;

39

2. R3及びR4はアルキル基であり;及びこれら

54』ホスファイト、例えばトリスー(2, 4ー

…ジ… t ーブチガーフェニル) ホスファイトプラ **トに樹みき裆3%); ピスー(2,4ージーtーン** テアリルー3, 3ーチオジプロピオネート(ホス -ブチルーフェニル) ホスファイト;トリスー

:トリイソデシルーホスファイト;トリラウリル ファイト;及びこれらの配合物も適切な抗酸化剤 、かつ多くのチオエステル、例えばジーラウリル トラキスー(2, 4ージーtープチルーフェニル) **ーピフェニレンージボスボナイト:トリスー(p** ホスファイト・ジフェニルーイソデシルーホスン **トフェニル) ホスファイト・ジインデシルーフェ** フェニル)ペンタエリスリトールージホスファイ

- 3, 3* - チオージプロピオネート;及びこれらの微 合物も適切な抗酸化剤である。 【0055】消光剤は、プラスチック材料中に存在する 路色団が吸収した光エネルギーを受け継ぎかつそれを効 犂的に処理して分解を防止することができる光安定剤で **ある。熟又は蛍光又はリン光放射のいずれかによってエ** ネルギーを消失させることができる。励起した発色団か ち消光剤へのエネルギー敷移を生じるために、消光剤は ドナーより低いエネルギー状態を有している必要があ

数転移は二つの一般的なメカニズムに従って進行すると **考えられている。第1の過程は、ロングワンジエネグギ** ―転移又はフォレスターメカニズムであり、これは双極 **チー双種子相互反応に基心いており、通常励起した一重** 項状態の消光で観察される。発色団と消光剤との関の距 機は5又は10mmであることができるが、発色団の放出 スペクトルと消光剤の吸収スペクトルとの間に強い重な い典型的なUV吸収剤による可能な安定化メカニズムで あると考えられてきた。このメカニズムによるカルボニ ル化合物の消光が何度か仮定されたが、明確に示された は、吸光係数が10,000L・モル-1・cm1より大き りがあることが条件である。フォレスターメカニズム る。いずれの特定の理論に拘束される意図ではないが ことはなかった。

ル] ニッケルー2ーエチルヘキサノエート;ローブチル ス(4ーt-オクチルフェノレート)] ;及びこれらの混 【0056】滑光剤が作用する可能性がある第2の型の 過程は、いわゆる接触、又は衝突、又は交換エネルギー 転移である。効率的な転移が生じるためには、消光剤と このことは、遊成可能な安定化が消光剤の濃度及び励起 したドナーの寿命に依存することを意味している。励起 した三重項状態の寿命が一重項のそれと比較して長いこ とを考慮すると、三重項状態からのエネルギー転移がよ [4-(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)ーフェニ アミンーニッケルー2,2'ーチオピス(4ー1ーオクチ ルフェノレート);ニッケルーピスー [2, 2'ーチオビ 合物を含むが、これに限定されず、これらはすべてチバ 杜(Giba Corporation)から市場を通じて入手可能であ 発色団との間の距離は約1.5㎜を越えてはならない。 り好ましい。適切な消光剤は、チオピスー2,2' ー

【0051】本発野の鮑の膨機において、ポリウンタン カバー組成物の色安定化が適切なUV吸収剤によって行 われる。この態様では、これらの"反応性" UV安定剤 は、ポリマー主鎖に直接化学的に結合しており、通常ブ レポリマー成分の一つに結合している。理論に拘束さる ことはないが、安定剤がこのような形で結合することに より安定剤がポリマー外へ移動するのが防止され、従っ てポリウレタン組成物に色安定化がもたらされる時間が (in situ) UV吸収剤は、どペリジンをベースとする 長くなると考えられている。好ましいその場における

り好ましくは約1.0質量%~約5.0質量%、最も好 ましくは約3.0質量%~約5.0質量%存在させる必 %~約3質量%、より好ましくは約0.05質量%~約 量%の量で存在する。好ましい態様では、色安定剤パッ ケージは少なくとも一つのUV吸収剤と少なくとも一つ のHALSを含む。好ましくは、UV吸収剤のHALS に対する比略は、約1:1~約100:1、より好まし くは枯7:1~約70:1、最も好ましくは約30:1 化合物を含むが、これに限定されない。少なくとも一つ のUV安定剤を、約0.1質量%~約6.0質量%、よ 要がある。HASLが存在する場合は、約0.01質量 2質異%、最も好ましくは約0.1質量%~約1.0質 ~約60:1である。

うちヒトに見える範囲 (約400~740mm) の範囲に 含む。好ましくは、UV吸収剤のHALSに対する比率 は約1:1~約80:1、より好ましくは約7:1~約 50:1、最も好ましくは約30:1~約50:1であ る。明暗(それぞれ白と黒)に臨受性である桿状体及び 色に応答する難体から成る人の可視系は数学的モデルを 使用してシュミレートできることが、本分野の当業者に は周知である。既存の全てのモデルは色分光計(又は色 度計)から得ることができる材料の可視スペクトルから 値を誘導しており、これらの計器は電磁気スペクトルの おける(不透明試料に対する)反射光の強度を測定して 【0058】他の態機では、色安定剤パッケージは少な くとも一つのNV吸収剤と少なくとも一つのHALSを

の有効な"色"を記述するために色及び外観の分野にお いて周知の標準的な色系である。参照と試験就料との間 0°の範囲の角度として表され、ここで、0°=赤、9 【0059】CIELCh及びCIELAB系は、対象 の色の相違をCIELCh叉はCIELAB値によって 容易に表現することができ、この値は強度と色の相違の 方向の両者を示す。従ってCIELCh及びCIELA を測定するのに使用できる。CIELChスケールは試 料の"色"を、円筒状の極性等位系において三つのパラ 試料の嗜度及び明度、(黒及び白)成分を規定する。例 メーターに分解する。CIELCL系において、L*は えば1.値100は純白、又は全被長での完全な反射で あり、一方、し*値0は純黒、又は光の全波長の吸収で あり、色空間の中心(L*軸)からのベクター距離であ る。色鯛 (Po) は第3のパラメーターで、0°~36 B系のいずれかを本発明のポリウレケン組成物の"色" ある。しかしながらC*は、クロマ(彩度)の測定値で 0°=黄色、180°=緑、270°=青である。

る傾向にあり、かつわずかに高くドリフトして緑色を帯 ととされた。色瞬は90。近く(すなわち黄色)に止ま て、塗装していないゴルフボールカバーが劣化するに従 v. Ⅰ*値が減少し(毎くなり)かつC*値が増加する!! 【0060】通常の使用の間にUV光への暴露によっ

に色質角30。にむって移動するので、この場合は、C て、本発明の目的のためには、例えば、塗装していない て)、かつUV又はゴルフボールの外観に同様に不利な 作用を及ぼす他の照射に曝すことよって生じる、時間経 過に従って黒に向かうその減少を阻止又は防止すること ぴた黄色に又はわずかに低くドリフトして赤みを帯びた で視覚で路轍できる変化が小さい。 C・の増加が本質的 カバーの初期C*値を最小化し(黄色を少なくし)、か 黄色になる。これは、彩度で*の増加より相対的に微細 * 鍾が大きくなるとより黄色くなると考えられる。 従っ つUV照射に曝すことによる時間経過に対するC*の増 加、C*の増加率又は好ましくは両者を限止又は防止す ることが望ましい。初期し*値を最大化し(白に向け

2

記載に従って操作する。QUVに2時間曝した後、本発 いC*値及び約85より大きいL*値を有し、好ましくは 約20より小さいC*値及び約85より大きいこ*値を有 【0061】好ましくは、本発明のポリウレタン組成物 Vに曝した後、本発明のポリウレタン組成物は、好まし くは約20より小さいこ*値及び約86より大きいL*値 V灯を含む耐候性試験系であり、クリーブランド、オハ イオのO-Panelが製造しており、ゴルフボールを確実に 明のポリウレタン組成物は好ましくは、約25より小さ する必要がある。QUVに4時間曝した後、本発明のポ 3より小さいC*値及び約83より大きいL*値を有する は、約5より小さい初期に*値及び約87より大きいし* を有し、好ましくは約15より小さいC*値及び約68 より大きいし*値を有している必要がある。QUVはU る。QUV及びUV灯をASTMーG53 (現ASTMーG154)の **筺及び約83より大きいL*値を有し、好ましくは約2** 値、好ましくは約4より小さい初期C*値及び約87よ り大きいし*値を有することが必要である。1時間QU リウレタン組成物は好ましくは、約25より小さいC* UV照射に曝すと当業者が認識するように変形してあ

30

して測定できる。QUVに1時間曝した後、本発明のボ 22より小さい、より好ましくは約15より小さい、最 Vに4時間曝した後、本発明のポリウレタン組成物は好 【0062】本発明のポリウレタン組成物のC*及びL* 庖における変化、それぞれΔC*及びL*も時間の関数と リウレタン組成物は好ましくは、約一4より大きいAL する。QUVに2時間曝した後、本発明のポリウレタン ましくは、約~7より大きいAL*値及び約26より小 さい、より好ましくは約20より小さい、最も好ましく 組成物は好ましくは、約一4より大きいAL*値及び約 *値及び約22より小さい、より好ましくは約15より 小さい、最も好ましくは約12より小さいAC*値を有 b好ましくは約13より小さいAC⁺値を有する。QU は約18より小さいAC・値を有する。一つの態様で 以取がある。

40

20

3'ーチオージプロピオネート:ジーステアリル

は、本発明は、コア、内部カバー職、及び外部カバー層

8

约0.02~約0.1インチ)、より好ましくは **小部カバー艦の厚さは約0.0508~0.25** O. O5O8cm (O. O2インチ) たある。好法 ンチ)である。最も好ましくは厚さは約0. 07 多層ゴルフボールである。カバーの厚さは少なく 0508~0, 2032cm (約0, 02~約0. 187号(巻0,03~巻0,05インナ) 9

Eして約20~約80ショアD硬度、より好まし くは相対的に柔らかいポリウンタン材料で製造す ウノマーー層を、それが含まれる場合は、本発明のポ 10~約70ショアD硬度、最も好ましくは約6 r D~約70ショアD硬度を有する。内部カバー /くは約0.0508cm~約0.1524cm (約 2インチ~約0.06インチ)、最も好ましくは 53】本明細書で述べたように、外部カバー層を 内80ショアD硬度より小さい、好ましくは約7 r D硬度より小さい、最も好ましくは約20ショ **向55ショアD硬度を有するべきである。本発明** アン組成物を含む当業者に利用可能ないずれの材 6 製造することができるが、固く、曲げモジュラ **■(巻0,01インチ~巻0,08インチ)、** t ?きる。好ましくは、任意の内部カバー層は、少 こ、外部カバー層の材料は、ASTH D2240-00で開 、反発弾性のある材料から製造することが好まし タいが、好ましくは約0.0254cm~約0.2 |インチ| である。任意の内部カバー圖を、多種 #的に固く(約60ショアD硬度より大きい)、 >約65ショアD、より好ましくは殆65~쵄1 **ましくは、内部カバー層の材料は、ASTM D2240−** 5は典型的には約0,254cm (0,1インチ) プュラスが聴く (約379, 2間a (55, 00 より大きい)反発学性のある材料から製造する 1762~約0, 1016om (約0, 03~約 「D硬度を有する。

これちのアイオノマーを、3~12の炭素原子 なる群から選択する少なくとも一つの物質によ 5の不飽和モノー又はジーカルボン酸及び/又は (テルを含む) 。さらに詳細には、該幾一含有エ (好ましくは少なくとも約16、より好ましくは |4】内部カバー層のうち好ましいのは個く、曲 . ラスが高いアイオノマー樹脂及びそのブレンド 5不飽和モノー又はジーカルボン酸及びそのエス オレフィンのポリマーに交差金属結合を供給す こよって得ることができる (ポリマーは約1~5 5好ましくは0~約20)質量%存在するアクリ スはメタクリレートであり、Yはポリマーの約5 1ポリャーアイオノマー成分はE/X/Yコポリ にばポリャーの0~約50(好来しくは0~約2 fみ、ここでEはエチレン、Xは軟化コモノマ

少なくとも約16~35、最も好ましくは少なくとも約 16~20)質量%存在するアクリル酸又はメタクリル 鞍であり、カチオン、例えばリチウム、ナトリウム、カ ズ、亜鉛、又はアルミニウム又はこれらのカチオンの組 合せにより、酸部分が1~90%(好ましくは少なくと も約40%、最も好ましくは少なくとも約60%)中和 されてアイオノマーを形成している。代表的な發ー含有 エチレンコポリマーは以下を含む:エチレン/アクリル nープチルアクリレート、エチレンノメタクリル酸/n しびチガアクリレート、 エチワンノメタクリル観ノイツ プチルアクリレート、エチレンノメタクリル酸/nープ チガメタクリレート、エチャンノアクリル酸/メチルメ タクリレート、エチレンノアクリル酸/メチルアクリレ エチワンノメタクリル酸ノメチルメタクリロート、及び ユチワン/アクリル酸/ローブチルメタクリレート。好 ましい籔一含有エチレンコポリャーは、エチレンノメタ クリル橙、エチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリ **小酸/n-ブチルアクリレート、エチレン/アクリル骸** メチルアクリレート及びエチャンノアクリル骸/メチル アクリレートコポリマーを含む。最も好ましい酸ー含有 エチレンコポリャーは、エチャン/メタクリル酸、エチ レンノアクリル酸、エチャン/ (メタ) アクリル酸/ロ **しびチルアクリワート、エチワン/(メタ)アクリル畷** ノエチルアクリレート、及びエチレン/ (メタ) アクリ 小殿/メチルアクリレートコポリャーである。これらの イ・デュポンドニキーメアンドコンスパー(E. l. DuPo nt de Nemours and Co.) かち、IOTEKの商品名でエクソ リウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、ス **ーブチルアクリレート、エチレン/アクリル酸/イソー** 酸、エチレンノメタクリル酸、エチレンノアクリル酸/ / ローブチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/ アイオノマー樹脂を倒えば、SURLYNの商品名でイー. ア 一ト、エチレンノメタクリル酸ノメチルアクリレート、 如なSURLYNSはSURLYN 8140及びSURLYN 8546を含み、そ ン(Exxon)から市場を通じて入手可能である。特に適 れぞれ約19%のメタクリル酸含量を有している。

明は、実質上全ての相対的に固く、曲げモジュラスが高 材料の例は、熱可塑性又は熱硬化性ポリウレタン、熱可 ルアミド、熱可塑性又は熱硬化性ポリエステル、動的に ンエヴストゥー、メタロセンボリャー、又はこれらの鶏 MYTRELの商品名でデュポン (DuPont) から市場を通じて アイオノマー樹脂に限定されない。その代わりに、本発 く反発弾性のある当業者に公知の材料であって、ゴルフ ゴールの他の材料と適合するものを内部カバー層として 塑性又は熱硬化性ポリエーテルエステル又はポリエーテ 四歳したエラストマー、官能化したスチレンーブタジエ **東用できることを意図している。他の適切な内部カバー** 入手可能である材料を含む。適切な熟可塑性ポリエーテ 合物を含む。適切な熱可塑性ポリエーテルエステルは、 【0065】しかしながら、内部カバー層用の材料は、

エポキシド、ウレタンアイオノマー、アクリロニトリル **ーブタジエシースチレンコポリャー、ポリスルボン、及 ぴ熱可塑性及び熱硬化性ポリウレタン、及びこれらの細** む。内部カバー層用の他の適切な材料は、ポリカーボネ ルアミドは、PEABAXの商品名でエルフーアトケム(Elf --Vtochem)から市場を通じて入手可能である材料を含 一ト、ポリイミド、ナイロン、ポリアミド、ポリ駅艦、

2

20 糸及び隊糸の製造方法を、ボール中に存在するいずれの 糸巻き層にも使用することができる。変更が可能な糸の (プロピレン)、ポリエチレン、ポリアミド、ポリケト (DuPont) から市場を通じて入手可能である。他の適切 【0066】種々の材料特性、寸法、断面形状を有する 材料特性は、権限又は極大延伸及び引っ張りモジュラス を含む。例えば糸を、本発明のポリマー組成物を含む儀 維、ガラス、炭素又は種々のポリマー材料から製造する ジシクロヘキシルメタンとドデカンジカルボン酸のコポ **って変わることができる。好ましい糸はエラストマー性** であり、グラファイト糸は他の入手可能な糸の型より好 ましくない傾向にあるが、それはセンターの周りに糸を リマー、例えばGUIAMであり、これらの全てはデュボン ブレンゴムのブレンド、及び約40%より少ない天然ゴ ポリ(p ーフェニレンテレフタレート)、例えばKEVLA R、ポリ(アクリロニトリル)、例えばORLON、ジアミノ な糸材料は、olsーポリイソプレンゴム、好ましくは少 なくとも約90%のois-1, 4-含量を有することが 好ましいが、ois-1, 4-含量はそれぞれのゴムによ 例えばLYORA、ポリエステル尿素、ポリエステルブロッ なくとも他60%の二つの合成ois-1,4~ポリイン ムを含む。合成ois-1,4-ポリイソプレンゴムは少 ことができる。適切なポリマーは、ポリエーテル尿素、 ン、ボリ(エチレンテレフタレート)、例えばDAGRON クコポリマー、例えばHYTREL、インタクチックーポリ 巻くときに該糸に張力をかけることが困難なためであ

直径を有している。中実コアのための材料は、ベースゴ している。本明細書で使用されているように、大きなコ アは、少なくとも終3.81cm(1.500インチ)の 組成物を含む。ペースゴムは典型的には天然又は合成ゴ 望の場合には、ポリブタジエンを、本分野で公知の他の び/又はスチレンーブタジエンゴムと混合して、コアの 性質を変性することができる。架橋剤は好ましくは不飽 和脂肪酸の金属塩を含み、これは例えば3~8の炭素原 ム、架橋剤、充填剤及び共一架橋剤又は開始剤を育する ムを含む。好ましいベースゴムは、少なくとも40%の エラストマー、例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴム及 子を有する不飽和脂肪酸、例えばアクリル酸又はメタク **【0067】本発明の特に好ましい態様において、コア** は大きな中実のコアであり、約80より小さい圧縮を有 cis—構造を有する1,4—ポリブタジエンである。所

ノメタクリレート、又はこれらの隔合物を含み、ここで 核金属は、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ア リル酸の亜鉛塩又はマグネシウム塩である。適切な架橋 刺は金属塩ジアクリレート、ジメタクリレート、及びモ ルミニウム、ナトリウム、リチウム又はニッケル又はこ れらの混合物である。

きる。本明細書で使用するように、コアについての"充 れに代えて使用して、適切なコア組成物とすることがで 填剤"という用語は、コアの密度及び他の性質を変化さ (リサイクルしたコア材料を粉砕して30メッシュの粒 子としたもの)及び類似物を含む。カバー又は中間層に 【0068】開始剤は、硬化サイクル中にするいずれの ド、1、1ージ(tープチルペルオキシ) 3、3、5ート リメサイシクロくギサン、ala゚ バス(こーンサルふけ **名、ジアクリレートーベルオキシドシステムにおこん給** せるのに使用することができるいずれの化合物又は組成 関して本明細書に配載した充填剤のいずれも、この固形 2. 5ージ(tーブチルベルオキシ)ヘキサン、ジーtー ブチルペルオキシド、又はこれらの混合物を含む。コア はジアクリレートーペルオキシドコアシステムにおいて 約5~50pphのZnOを含むことができる。酸化亜鉛 物をも含む。充填剤は典型的には、酸化亜鉛、硫酸バリ 5~50ppkの酸化カルシウムと組み合わせて、又はそ ウム、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、レジンド **オキシンジインプロピルペンゼン、2,6ージメチルー** 公知の重合開始稍であることができる。適切な開始剤 は、ペルオキシド化合物、例えばジクミルペルオキシ コア配合物を製造するのに適切である。

に糸を巻いて所望の厚さとする。センター及びいずれか 本多層ゴルフボールは、端から端までの直径がいかなる 大きさでもあることができる。合衆国ゴルフ縮会 ("US 64")仕様は、競技用ゴルフボールの最小の大きさが少 【0069】本発明の一つの艦様において、コアは液状 物で充填したか又は中実であってその屑りを弾性糸で巻 発弾性のある材料、例えばポリブタジエン又は天然ゴム からなる均一な物体である。液状物を充填したセンター は典型的には、コーンシロップのような液状物を針によ って注入した熱可塑性又は熱硬化性材料から製造した溶 一の糸巻きは、典型的には弾性糸によって行われ、糸を 引き延ばしてセンター及び他のいずれかの中覇藩の関り の中間マントル層又は糸巻きを含む、本発明のゴルフボ **ールの内部カバー層もあわせたコアの端から端までの外** 部直径は、約3.835cm~約4、166cm(約1.5 14ンチ~粒1. 64インチ)、好ましへは約4. 03 9㎝~巻4、140cm (巻1、59インチ~巻1、63 いたセンターを含む。中実のセンターは典型的には、反 い壁の球体である。次いで球体を密封し、典型的には疎 インチ) 、最も好ましくは約4.064cm~約4.11 **缶してコアを中実の物体とする。いずれがの型のセンタ** 5 cm (巻1. 6 O インゲ~巻1. 6 2 インチ) かもる。 30 ŝ

20

ş

も直径4.267cm(1.680インチ)である 6 7cm~巻4. 4 7 00m (巻1. 680人ンチー **67号~巻4. 127号 (巻1. 1918) インド**(67㎝~約4, 420㎝ (約1, 680インチ~ 要求しているが、最大直径に関する仕様はない。 本発明のゴルフボールの好ましい直径は、約 800インチ)である。より好まし直径は、約 760インチ)である。最も好まし直径は、約 740インチ) やある。

かしながら、好ましい薄さのために (好ましくは 70】本発明のゴルフボールのコア及び内部カバ **出成形叉は圧縮成形することができる。本発明の** 127cm (0.05インチ) より薄い)、カバー ゴルフボールの分野で常用のいずれの方法によっ **沓することができる。例えば中実のセンターを射** 又は圧縮成形のいずれかによって製造することが 同様に、本発明で使用した糸巻きセンターはい 5法によっても製造できる。次いで、任意の内部 層及びいずれのマントル層を、コアの周りに引き パー層を、当業者が利用可能ないずれの方法、例 **出成形又は圧縮成形により、製造することができ** 吏用される常用の射出成形又は圧縮成形技術を使 本発明のボールの外部カバー層を製造することは ゴルフボールに適用するのにゴルフボールの分野 **ちる。これらの常用のボール成形方法を、国形の**

ffすることができる。適切なコーティング技術の 7.1】使用してウレタンエラストマーを形成する トング可能な、反応性彼状物を、本分野で周知の **角用技術、例えばスプレー、浸漬、スピンコーテ** 1995年5月2日に出願された、"ゴルフボー 又はフローコーティング法を使用して内部コア 是供することが見出された。

ギリウレタンカバーを形成する方法及び装置"と 4の米国特許第5、733,428号に記載され らのであり、その開示をそれに対する明白な参照 Cそのすべてを本明細書に取り込む。ポリウレタ

40

ハーフに導入するコアの硬化性ウレタン混合物の適切な 体としての均一性及び同軸性の改良が達成できる。 金型 000cP~約30, 000cP)、好ましい範囲は約8Pa s~約15Pa·s (約8,000cP~約15,000cP) 粘度範囲は、典型的には2Pa·s ~約30Pa·s(約2,

ことにより、プレポリマーと硬化剤の混合を行うことが て、上部の前もって加熱したハーフを充填し、設備ユニ は一連の下部金型ハーフをキャピティに導入することが 【0072】カバーの製造を開始する場合、典型的には 混合 ヘッドを含むモーター付きのミキサーに、計量した 量の硬化剤及びプレポリマーをラインを通じて供給する ットに置くにとができる。約50~約80秒間、反応材 料をよ部の金型ハーフに置いた後、ゲル化している反応 **限合物中に制御した速度でコアを低下させることができ** る。その後、同様の混合量を有する下部の金型ハーフ又 できる。それぞれの金型の穴に移動するピンを使用し

20

化剤として使用する場合、得られたエラストマーをさら に被覆したコアを置いて、真空を解除してコアを取り出 できる。好ましい態様では、ジオールと第2アミンを硬 【0073】低下したホース圧力又は均等な部分真空に よりボールキャップはボールコアを保持することができ る。約50~約80秒間ゲル化した後、金型のハーフ中 に射出成形により処理することができる。

20

カパーハーフを有する金型ハーフを、センタリングした すことができる。次いで、コア及びその上の固形化した 段備ユニットから除去し、逆にしかつ他の金型ハーフと かみ合わせることができ、該他の金型ハーフは、適切な 早い時期に、その中に導入した選択した量の反応性ポリ ウレタンプレポリマーと硬化剤を有していて、ゲル化が 6,297号及びケーの米国格幹第5,334,673 の両者も、それぞれ本発明で使用するキャスチング可能 な反応性液状物を適用するのに使用することができる適 切な成形技術を開示している。これらの特許のそれぞれ の開示も、それに対する明示の参照によってそれらの全 てを本明細書に取り込む。しかしながら、本発明の方法 はこれらの参照に記載された技術の使用に限定されない 開始する。同様に、ブラウン他の米国特許第5,00

8

ことが可能になることが分かった。特に、反応し

旬上にあるこれらの薄い外部カバー層に容易に適 8態で使用するキャスチング可能な反応性材料を 5と、ゴルフボール上に非常に薄い外部カバー層 月に従うウレタンエラストマーを形成するキャス 可能な反応性液状物が、所望の、非常に薄いカバ

ことは可能ではない。 従って、本発明によって、

が、これに限定されない:ゴルフクラブ(すなわち、パ ブの付属品、付加物、又は変形物、例えば打撃フェース インサート;ゴルフクラブの構成品(すなわち、シャフ ト、ホーゼル、及びグリップ);ゴルフクラブの穀轡減 嚢用具;ゴルフグローブ及びその部分、例えばグローブ ライナー、安全メソッド(securing methods)、パッチ 及び強化剤;ゴルフシューズ及び関連した構成品(すな 又は関連した構成品及び/又はゴルフ用具の一部はポリ ター、ドライバー、アイアン、及びウェッジ)及びクラ 【0074】本発明の他の糖様では、ゴルフ用具及び/ ウレタン組成物を含む。ゴルフ用具の例は以下を含む ことを理解すべきである。

、て、被覆コアの関りにカバーを形成することが

を混合し一対の金型のそれぞれのハーフ(半分)

、 時間の経過に対して粘度を測定することが重

1、これによってそれぞれの金型のハーフに充填

わち、靴底、フットベッド及びスパイクソケットスピ

特開2002-159596

22

タンド:及び上記製品の全ての部分。本発明の一つの特 ン、ヒールカウンター、トウ"パフ"、甲革、中底、外 ライナー、及びプラスチックゴルフスパイク);ゴ ルフパッグ及びそれに関連した構成体、支持脚、及びス 定の膨構では、カバーはポリウレタン組成物、ポリウレ タン/ポリ尿素ブレンド、又はポリ尿素及びポリウレタ ソアイオノヤー組成物を含む。

それぞれ液状物を充填したセンター、糸巻き層及びポリ ウァタンカバーを包む、二しの独立して構成したゴルブ ボールを製造した。本発明に従って製造した第1のゴル フボール ("配合 1") は本発射のポリウレダン組成物

から敷造したカバー層を有しており、核組成物は、4,

4' ージフェニルメタンジイソシアナート ("MD

実施例1:従来のポリウレタンゴルフボールカバーと本

発明に従って製造したポリウレタンカバーとの比較

明細書で使用したように、"ポリウレタン組成物"とい レポリャーの反応生成物と少なくとも一つの硬化剤の組 ティエンジニアリング社(Atti Engineering Corp.)か 関して使用した"約"という用語は、範囲内の全ての数 を含む全てのその数を意味すると解するべきである。本 合せを意味する。本明細書で使用したように、"ATT1圧 縮"という用語は、Atti圧縮ゲージで調定した較正した スプリングの偏位に対する対象又は材料の偏位として規 【0075】本明細書で一又は複数の数又は数値範囲に **シ用語は、色安定剤成分に加えて、少なくとも一つのポ** リインシアナートと少なくとも 一つのポリオール合むプ 定されており、Atti圧縮ゲージはユニオン市、NJのアッ ら市場を通じて入手可能である。Attl圧権はゴルフボー **ルの圧縮を測定するのに典型的に使用されている。しか** しながら、コアの圧縮をいう場合には、圧縮負荷測定を 使用することが好ましい。

り、いずれの方法でも本発明の範囲を制限する意図では* [実施例] 以下の例は説明目的のためにのみ示されてお

I")、ポリテトラメチレンエーテルグリコール("P TMEG")、3, 5ージメチルチオー2, 4ートルエ ンジアミン及び3,5-ジメチルチオー2,6-トルホ ンジアミン硬化剤 (Ethaoure 300) 、及びUV安定剤II ゴルフボール ("配合二") はポリウレタン組成物から 3, 428号及び第5, 888, 437号に記載された し、これらの特許は参照によりその全てが本明細書に敢 WVIN571及びTINUVIN 765の反応生成物を含む。第2の G")、3,5ージメチルチオー2,4ートルエンジア ミン及び3,5-ジメチルチオー2,6-トルエンジア 製造したカバー層を有しており、駭組成物は、4, 4' ージフェニルメタンジインシアナート ("MD I")、 ポリテトラメチレンエーテルグリコール ("PTME ミン硬化剤の反応生成物を含む。米国特許第5,73 ゴルンボールの製造力法に従ってゴルフボールを製造 り込まれている。 2 2

MDI-PTMEG ポリマー 1 当量 1 2 ETHACURE 800 2 0.95当量 0.97 1 TINIVIN 671 3 4.5 資益% -	
0.95 当量	1 当量
	事 景 98'0
	l
TINUVIN 765 4 0.1 質量%	-
色分散剂 3.5 3.5	3.5質量%

リジニル)セパセート、ピスー(1,2,2,6,6ーペ つ、リンドハースト、NJのポリウレタンスペツャリティ 6 — トケゖンジアミン康右塗のアインレー、アラスレー 7共戦。3 2-(2.Hームンントリアンーケー8-イゼ) ンタメチルー4ーピペリジニル)セバセート。5 ポリエ 叶のホーウィックケミカルマニュファクチャリングコー 4 ピス(1, 2, 2, 6, 6ーペングメチバー4ーじん 「MOIをベースとしたMOOが6.0%のPIMEGプレポリレ ーテルトリオール中の57%顔料ブロンド、アクロン、 ーズゴーボワーション製。2 3, 5 - ジメチルチオー 2, 4ートルエンジアミン及び3, 5ージメチルー2, **ニキーメチルー6ードデシルフェノール** ドアーション戦

【0077】配合Ⅰ及びIIから製造したカバーを有する ゴルンボールを、常用のポリウワタンカベーを有する市 (Callaway Red) 、キャラウェイブルー (Callaway Blu e) 及びマックスフライレボリューション (Maxfli Revo |utjon| と一緒に、下記のようにUV光に帰した。各型 のポリウレタンカバーの色の色度計による測定を、UV 各型の一つのボールを、対照としてUV照射に曝さずに 残した。QUVを最初、UV照射サイクルでの開始に合 光への暴離前、及び1、2及び4時間の関隔で行った。 に置き、ASTMーGG3に記載されたように暴露した。種々 場から入手可能なゴルフボール、キャラウェイレッド のQ--パネル(Q-Panel)繋のUV光("QUV") の三つの試験を、クリープランド(Cleveland)、GH、 20

30

ペーパーフの溶融をセンタリングすること及び全

する工程の順次工程のタイミングが適切にとれ、

一方のハーフにコアを導入する工程及び金型

梅閒2002--159596

8

きかつ予測し得なかった低い速度で色変化することを示

表4:初期色に対する色の変化

L*)を有するだけでなく、他の市場から入手可能なポ

は、本発明の配合Iが優れた初期色(低いC*及び高い

175.5

-16.5

-13.4

4時間 QUV *₁ 5.8

2時間 QUV

δQ.

Δ<u>1.</u>*

γÇ*

*. | | | 1時間 QUV

AC*

*3

来 |-配合 1

初斯色

17.4 27.6

6.5

12.4 32.8

85 9.6

10.5 2

91.7 91.3

85 7.7

ポナル ウェム(海像 府譲)ア

.12.9

31.7

ļ.,

23.4

œ,

27.4

92,4

10.7

マックスフライ(製像函数)

フボブョーツョン

14.9 -18.6

36.6 31.9

ဆံ က

33.2 27.8

ģ

8

80.3 88.1

5.5 , 8

配合Ⅱ

-13,4

.18.1

88. O

キャラウエイ(整録商標)ブ

*リウワタソーガス―のゴケレ浜―ケわ岩敷づた、驚へく

色を有しているがUV光への暴霧によって早急に暗色化 しかつ黄化するポリウレタン組成物が望ましくないこと は、当業者が気がついていることであろう。以下の表4

フボールを除去し、ニューウィンザー(NawWinds 耐候性試験器を次いで以下の条件のサイクルに NYのグレタグマクベス (GretagMacbeth) から市 ・00M/m/runに動御した照射力。上記のよう た:UV-340aランプをつけて空気温度60

による測定を行った。鏡及びUVー含有モードで大きな 2. 5 4 GE(1 インチ)が!ト杏飲用した。 二 0 の D 6 5/10。の発光体測定値の平均を各ボールについて以 *カラーーアイ(GolorーEye)を使用して観察及び色度計 下の表2に示した。

【0078】<u>表2:C*及びL*測定値</u> じて入手可能なマクベス (Macbeth) 7000A

86.9 74.8 79.5 4 群菌 QUV 75.4 74.5 21.2 35.3 37.2 ů 42.1 42,4 87.8 2時間 QUV 77.8 81.7 *... 85.1 79.7 16.2 38.7 40.5 34.1 33.1 ڻ 1 時間 QUV 87.9 81.7 84.1 90.0 88.5 <u>,</u> 14.3 35.6 ້; 31.9 38.1 40.3 91.7 81.3 91.7 92.4 ***** 98,1 <u>ڻ</u> 10.7 8 7.7 9 . 30 (函数配款) ア 7 トックスフライ (整像樹藤) キャラウェイ (登録商標) フボジューション **ナナブウェイ** ボーン 配合口 配合I ارو م

ン組成物の色が、常用のポリウレタンカバー組成※ ハ。上記の表 1 は、U V 照射後に本発明のゴルフ 月確に示している。これらの結果は配合1のポリ こと及びし*値を最大化する (より白い) ことが カバー、配合 I、が最も小さいC*測定値(初期 ペたように、C*値を最小化する("黄化"が少 朝) 及び最も大きいL*湖定値 (絲期) を有する

※物より"より白い"(黄化/褐色化が少ない)ことを示

【0019】 常用のポリウレタンカバーと本発明のポリ

4 時間 QUV ¥Ç 14.1 80.9 21.2 16.0 Ψľ. 2時間QUV 6.6 . 9. . 8-1 c i ζŲ 24.3 22.5 17.9 16,9 1 時間 QUV ΔĽ* ئ 8 62 4,4 ₽C* 21.3 17.6 23.8 26.0 91.3 91.7 93.1 92.4 <u>*</u> 初期色 <u>ڻ</u> 5 7,7 5.5 5.3 (頻繁樹藤) ア キャワウェイ (影録商牒) ブ マックスプライ (整縁南標) フギジューション キャジウエイ 来 下 子 配合11 <u>≯</u>

-10.6

å

.11.4

11.1

 $\Delta \Gamma^*$

5。 表3のデータは、本発明のゴルフボールと比 の初期色と比較した場合の相対的な色も非常に重 **週別の時間間隔で測定した色の変化である。上記 は、配合 1 で使用した U V 吸収剤及び光安定剤に** 5予測し得なかった色の安定化の改良であったこ bたちされた色の安定化が、NV光に対して繋く

鮎に示している。

のポリウレタンカバーによって示された故良を示してい 【0080】初期色と同様なままであるだけでなく、当 初から優れた初期色を有するポリウレタン組成物を有す う。表1及び2に示された初期C*及びL*値は、本発明 る。良好な初期色に加えて、他の重要かつ貿ましい観点 は、時間の関数に対する色の安定性である。良好な初期 ることが重要であることを、当業者は認識するであろ 30

している。C*色差はポリウレタン組成物の"黄化"及 び/又は"褐色化"に最も対応しており、これが図1に グラフとして示されている。 ウレタンカバーの相違が以下の表3に示されている。 表3:配合1に対する色差

-73 (D 1925) イエローインデックスを以下に示す。以 ものである。CIELMは異なる色系であり、CIELの系にあ ※は、色を上記と同様に測定した。上記と同様OV光を含 んでいたが鏡の構成は含まれていなかった。ASTM E 313 下に示すL*、a*、b*及びΔE*の値はCIEAB系からの る色度 (C*) 及び色相 (H*) 値を含んでいないことに 当業者は気がつくであろう。CIELAB系では、色成分は十 色珠の値を描々のゴルフボールにしいた群応し、以下の a* (それぞれ赤及び線) に分解される。種々のGELAB b*及び-b* (それぞれ黄色及び青)及び+a*及び-数ちに示す。

30 om (1/2インチ) 直径のポートを使用したこと以外 ※ +6. 0%dlvsorb UV—1 (UV吸収剤) +0. 1% Ti ジを含まない)、及び他の三つの市場から入手可能なポ リケフタン・カベーのゴルフボールについて三つの時間 開隔で測定したC*色、ΔC*の変化をグラフで示してい 試料ホルダー及び資料作成でQUVを行った。1.27 図2は、配合1(本発明)、配合11(色安定化パッケー nuvin 765 (HALS) ("配合3") で硬化させたも [0081] 第3のカバー配合物を製造し、これはPMS のを含む。AST MG 154-00aにより上記と同一の条件、 をETHACURE 300+3. 5% MCC-19584 (白色懸濁物) 1088 (MDI/PTMEG 2000や《ー レイフ たがった シー)

表 5:初期色值

ボール	数数			
	Yi	L*	* 01	* q
配合3	1.9	0.06	-8.3	1.7
配合1	3.9	90.3	-4.0	.0.3
マックスフライ レボリューション	25.5	92.0	1.1	9.8
キャサウェイ レッド	18,6	90.2	.1.6	6.9
キャラウェイ ブルー	12.5	8.36	9'1-	3.5
配合 2	1.1	90.0	3.0	2.2

ΔΕ*=ΔL*2+Δα*2+Δδ*2の平方根である。 △ E* は全色変化である。

と比較した。データを以下の表6に示す。 [李6]

次いでGIELAB色系の値を異なる時間開隔で測定し元の値

-24-

47

21.4 22.3 31.4 37.0 89.3 -13.4 4.8 38.4 40.9 79.1 -17.6 8.5 41.5 45.9 86.8 -21.1 11.3 42.9 49.1 23.8 24.6 40.4 44.8 29.4 34.4 AY AL* AB* Ab* 32.0 -4.5 -1.2 18.6 19.2 41.7 -6.5 0.2 45.9 | -10.1 | 2.3 | 26.9 | 28.8 | 67.2 | -11.9 | 6.8 | 32.1 | 34.9 | 57.8 | -15.8 | 8.5 49.3 -10.7 2.2 30.0 31.9 69.8 -13.8 5.2 30.5 33.9 60.4 -17.9 8.0 -0.3 17.9 18.5 37.9 -6.3 0.8 36.8 | 39.9 | 68.3 | -17.4 | Δt* Δa* Δb* ΔE* 70の開始2 表6:時間の開数としての色数の変化 0.9 | 34.8 | 36.1 | 58.0 | -12.2 | 3.8 -4.6 ΔY ΔE -1.5 14.2 14.6 -0.6 14.2 14.7 ΔL* Δs* Δb* 1時間日ロV 5.5 ٠. ج 51.9 -9.5 24.3 24.8 ٨ クスフライ レポリュ ラウエイ シッド ラウェイ ブルー

警に開示した特定の骸骸は、本発明のいくつかの

され請求されている本発明は、これらの特定の態 って範囲が限定されることはない。均等な態様の 脱明することのみを意図しているから、本明細書 明細書に示しかつ記載されたものに加えて本発明 れらの変形も欲付のクレームの範囲内に入ること の変形は、先の記載から当業者に明らかであろ も本発明の範囲内にあることを意図している。

ている。

[図1] は、ポリウレタン組成物の"黄化"及び/又は "褐色化"に最も対応するの*色差をグラフとして示し [図面の簡単な説明]

なポリウレタンーカバーのゴルフボールについて三つの |図2||は、配合1 (本発明)、配合||(色安定化パッ ケージを含まない)、及び他の三つの市場から入手可能 時間間攝で測定したC*色、ΔC*の変化をグラフで示し

[<u>⊠</u>1]

20

作用のボッケフをソセパーのC・着言なする団を1のC・強の教表

用のボリウレタンのこ。値に対する配合1のこ。値

コキャラウェイ レッド ENDING W Pr-Sex キャラシェイ ンツ (物質のこれから) Ē

CEG-TH, MY MCXGGE

ロキャラウェイ レッド

Ŋ 1] 平成14年1月24日 (2002. 1.

|象項目名]|特許請求の範囲 |象書類名] 明細書 配1]

法] 変更

「米の橋田」

(一の細に配置された少なくとも一つの中間層を [1] センター、カバー、及び任意に、センタ ンが一ルであって、核カバーが以下を含むポリ 組成物、又はその反応性生成物から形成されて

おり:少なくとも一つのポリオール;少なくとも一つの のタイムフレームにわたってUV光を照射した場合に約 ポリインシアナート:少なくとも一つの硬化剤;及び少 なくとも一つの色安定剤;ここで、該色安定剤が1時間 22より小さい△C*を生じるのに十分な量で存在す る、ゴルフボール。

剤、立体障害のあるアミン光安定剤、熱安定剤、抗酸化 剤、消光剤、ヒドロペルオキシド分解剤、充填剤、及び これらの組み合わせを含む、請求項1に記載のゴルフボ 【請求項2】 色安定剤がUV吸収剤、ラジカル補足

【酵水項3】 色安定剤がUV吸収剤、光安定剤、又は

これらの組み合わせを含む、請求項1に配載のゴルフボ

ソピラノン、及びこれらの混合物を含む、請求項3に配 【請求項4】 UV吸収剤がトリアジン、ベンブキサジ ノン、ペンントリアゾール、ペンンフェノン、ペンジエ ト、芳香族プロパンジオン、ベンメイミダンール、脂嚢 **式ケトン、ホルムアニリド、シアノアクリレート、ベン** ート、本ルムアミジン、シンナメート/プロペノエー 裁のゴケレボール。

【精欢項5】 UV吸收剤が約0. 1質量%~約6.0 質量%の量で存在する、請求項3に記載のゴルフボー 【醋水項 6】 UV吸収剂が約1,0質量%~約5.0 質量%の量で存在する、請求項5に記載のゴルフボー 【静水項7】 光安定剤が、ピスー(置換)ヘテロ多費 テトラーメチルー1ーピペリジンエタノールを有するジ ソー2、5ージオン:ポリーメチルプロピルー3ーオキ -(2, 2, 6, 8ーテトラメチルー4ーピペリジニル) 一ホルムアミド」: 4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6-2, 6, 6 ~ テトラメチルー4ーピペリジルーピロリジ ル] シロキサン; ピスー (1, 2, 2, 6, 6ーペンタ ロキシベンジル) ビスー(1, 2, 2, 6ーペンタメチル 状ジオン; N, N'-1, 6-ヘキサンジイルビス (N (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)ー ト:ロープチルー(3, 5ージーェープチルー4ーヒド -4-ピペリジニル)マロネート:ビスー(2, 2, 6, 6一テトラメチルー4ーピペリジニル)セバセート;少 ト;立体障害のあるアミン;3-ドデシル-1-(2, シー[4(2, 2, 8, 6ーテトラメチル)ピペリジニ メチルスクシネートポリマー;ビスー(1, 2, 2, 6. 6 - ペンタメチル-4-ピペリジョル) セスセー セパセート;ピスー(1ーオクチルオキシー2, 2, 6,6~テトラメチル-4-ピペリジョル) セスセー メチルー4ーピペリジニル) ーセバセート・ピスー なくとも一つの以下の構造を含む化合物:

及びこれらの混合物を含む、請求項3に記載のゴルフボ 【請求項8】 光安定剤が約0.01質量%~約3質量

[請求項9] ポリウレタン組成物が約5より小さい初 期C*値及び約87より大きいL*値を有する、請求項1 %の量で存在する、請求項?に記載のゴルフボール。 に記載のゴルンボール。

特開2002-159596

(20)

初期C*値及び約87より大きいL*値を有する、請求項 【請求項10】 ポリウレタン組成物が約4より小さい 9 に記載のゴケレボート。

約1時間UV光に曝した後でポリウレ [請求項11] 1時間UV光に曝した後でポリウレタ 2時間UV光に曝した後でポリウレタ 4時間UV光に曝した後でポリウレタ タン組成物が約−4より大きい△L*値及び約22.0 ン組成物が約20より小さいC*値及び約86より大き ン組成物が約25より小さいC*値及び約85より大き ン組成物が約26より小さいC*値及び約83より大き より小さい△C*値を有する、請求項1に記載のゴルフ いL*値を有する、請求項1に記載のゴルフボール。 いし*値を有する、請水項1に配載のゴルフボール。 いし*値を有する、請求項1に記載のゴルフボール。 [請水項12] (請求項13] [請求項14]

【蔣末項15】 約2時間UV光に曝した後でポリウレ タン組成物が約一4より大きいAL*値及び約22より 小さいΔC*値を有する、請求項1に記載のゴルフボー

¥! 7°

【請求項16】 約4時間UV光に曝した後でポリウレ タン組成物が約~7 より大きい A L*値及び約2 6 より 小さいΔC*値を有する、簡求項1に記載のゴルフボー [請求項17] 少なくとも一つのUV吸収剤と少なく とも一つの光安定剤が約7:1~約70:1の比率を有 する、諸水項1に配載のゴルフボール。

【請求項18】 少なくとも一つのUV吸収剤と少なく

とも一つの光安定剤が約30:1~約50:1の比率を 【請求項19】 UV吸收剤が約0、1質量%~約1 有する、請求項17に記載のゴルフボール。

0. 0 質量%の量で存在する、請求項3に記載のゴルフ

【請求項20】 センター、カバー、及びセンターとカ ペーの間に配置された少なくとも一つの中間層を含むゴ **トフボールであって、該カバーが、1時間のタイムフレ** ームにわたってUV光に曝した場合に約22より小さい ウァタン組成物、又はその反応性生成物から形成された OUV吸収剤及び少なくとも一つの光安定剤を含むポリ ∆C*を生じるのに十分な量で存在する少なくとも一つ

-26-

F-43-}* (参考)

COSK 5/3435 COSL 75/04

7

黄别配号 8 K 5/3435 : Cl. ,

8 L 75/04

児者 シェンシェン ウ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02747 ノース ダートマス オールド ウェストポート ロード 334 ケヴィン エム ハリス アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

02740 ニュー ベッドフォード ライヤン ストリート 66 24年

02746 ニュー ベッドフォード チャーチ ストリート 1261 #13 マンジャリ クンティマッディ アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 是

(72) 発明者 ミッチェル イー ルッツ

02719 フェアヘイヴン セダー ストリ ート 55 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

F ターム(参考) 4,002 GXO41 EG076 EG046 EF096 EH046 EA026 E-066 EL096 EM116 EP016 ER006 ET006 EU076 EU086 EU116 EU176 EU186 EU236 EV066 EV196 EN066 EW116 FD036 FD046 FD056 FD09 GC01

-27-